

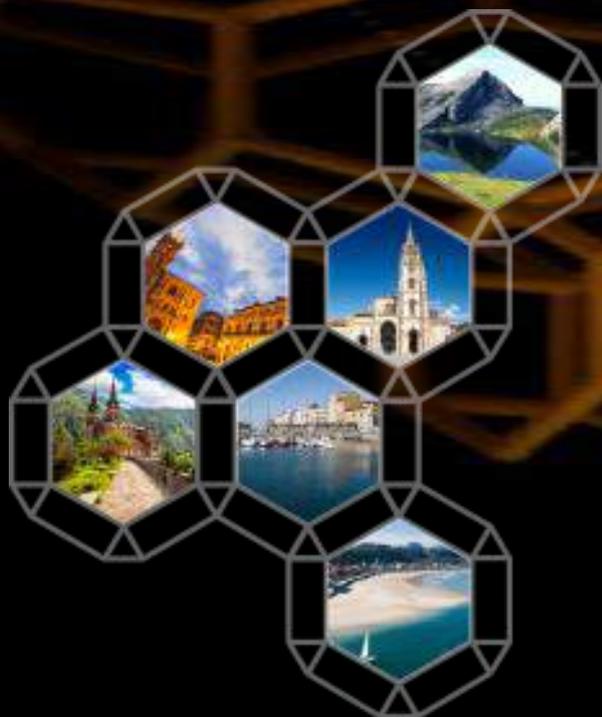
SECAT'17

Reunión de la Sociedad Española de Catálisis

Meeting of the Spanish Catalysis Society

CATÁLISIS PARA UN MUNDO MÁS SOSTENIBLE
CATALYSIS FOR A MORE SUSTAINABLE WORLD

LIBRO DE ACTAS
ABSTRACTS



Oviedo, 26 al 28 de Junio de 2017

Oviedo, from 26 to 28 June 2017

SECAT'17

Reunión de la Sociedad Española de Catálisis

Meeting of the Spanish Catalysis Society

Catálisis para un mundo más sostenible

Catalysis for a more sustainable world

ORGANIZAN /ORGANIZED BY:

SECAT, Universidad de Oviedo

Oviedo, 26 al 28 de Junio de 2017

Oviedo, from 26 to 28 June 2017

LIBRO DE ACTAS

ABSTRACTS

COMITÉ LOCAL

LOCAL COMMITTEE

Presidente / Chair: Salvador Ordóñez García (Universidad de Oviedo)

Secretaria / Secretary: Eva Díaz Fernández (Universidad de Oviedo)

Fernando V. Díez Sanz (Universidad de Oviedo)

Laura Faba Peón (Universidad de Oviedo)

J. Rubén García Menéndez (Universidad de Oviedo)

Pablo Marín González (Universidad de Oviedo)

Rosa Menéndez López (Instituto del Carbón, CSIC)

M^a Concepción Ovín Ania (CEMHTI- CNRS)

Yolanda Patiño Menéndez (Universidad de Oviedo)

Gonzalo Prieto González (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung)

Herminio Sastre Andrés (Universidad de Oviedo)

Teresa Valdés-Solís Iglesias (Instituto del Carbón, CSIC)

COMITÉ CIENTÍFICO

SCIENTIFIC COMMITTEE

- **Sonia Abelló Cros** (Catalonia Institute for Energy Research)
- **Luis J. Alemany Arrebola** (Universidad de Málaga)
- **Esther Asedegbega Nieto** (Universidad Nacional de Educación a Distancia)
- **Miguel Ángel Bañares González** (Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC)
- **Felipa Bautista Rubio** (Universidad de Córdoba)
- **Carmen Blanco Delgado** (Universidad de Cantabria)
- **Teresa Blasco Lanzuela** (Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC)
- **José Antonio Casas de Pedro** (Universidad Autónoma de Madrid)
- **Miguel Ángel Cauqui López** (Universidad de Cádiz)
- **Miguel Ángel Centeno Gallego** (Universidad de Sevilla)
- **José Carlos Conesa Cegarra** (Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC)
- **Avelino Corma Canos** (Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC)
- **Juan Manuel Coronado Carneiro** (Instituto IMDEA Energía)
- **Vicente Cortés Corberán** (Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC)
- **Fidel Cunill García** (Universidad de Barcelona)
- **Victor A de la Peña O'Shea** (Instituto IMDEA Energía)
- **Eva Díaz Fernández** (Universidad de Oviedo)
- **Fernando Díez Sanz** (Universidad de Oviedo)
- **Laura Faba Peón** (Universidad de Oviedo)
- **Carles Fité Piquer** (Universidad de Barcelona)
- **Juana M Frontela Delgado** (CEPSA)
- **José Rubén García Menéndez** (Universidad de Oviedo)
- **Pilar González Marcos** (Universidad del País Vasco)
- **Juan Ramón González Velasco** (Universidad del País Vasco)
- **Arnald Grabulosa Rodríguez** (Universidad de Barcelona)
- **Antonio Guerrero Ruiz** (Universidad Nacional de Educación a Distancia)
- **José Ignacio Gutiérrez Ortiz** (Universidad del País Vasco)
- **Narcís Homs Martí** (Universidad de Barcelona)
- **Montserrat Iborra Urios** (Universidad de Barcelona)
- **Francesc Illas Riera** (Universidad de Barcelona)
- **César Jiménez Sanchidrián** (Universidad de Córdoba)
- **Maria Ángeles Larrubia Vargas** (Universidad de Málaga)
- **Rubén López Fonseca** (Universidad del País Vasco)
- **José Manuel López Nieto** (Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC)
- **Pablo Marín González** (Universidad de Oviedo)
- **Alberto Marinas Aramendía** (Universidad de Córdoba)
- **Carlos Márquez Álvarez** (Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC)
- **Agustín Martínez Feliu** (Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC)

- **José Antonio Mayoral Murillo** (Universidad de Zaragoza)
- **Juan Antonio Melero Hernández** (Universidad Rey Juan Carlos)
- **Rosa Menéndez López** (Instituto Nacional del Carbón, CSIC)
- **Miguel Menéndez Sastre** (Universidad de Zaragoza)
- **Mario Montes Ramírez** (Universidad del País Vasco)
- **Antonio Monzón Bescós** (Universidad de Zaragoza)
- **José Antonio Odriozola Cordón** (Universidad de Sevilla)
- **Salvador Ordóñez García** (Universidad de Oviedo)
- **M^a Concepción Ovín Ania** (CEMHTI- CNRS)
- **Yolanda Patiño Menéndez** (Universidad de Oviedo)
- **Francisco J Plou Gasca** (Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC)
- **Gonzalo Prieto González** (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung)
- **Pilar Ramírez de la Piscina Millán** (Universidad de Barcelona)
- **Fernando Rey García** (Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC)
- **Juan José Rodríguez Jiménez** (Universidad Autónoma de Madrid)
- **Inmaculada Rodríguez Ramos** (Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC)
- **Enrique Rodríguez Castellón** (Universidad de Málaga)
- **Amaya Romero Izquierdo** (Universidad de Castilla-La Mancha)
- **Pilar Salagre Carnero** (Universidad Rovira e Virgili)
- **M^a Luz Sánchez Silva** (Universidad de Castilla-La Mancha)
- **Enrique Sastre de Andrés** (Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC)
- **Antonio Sepúlveda Escribano** (Universidad de Alicante)
- **David Serrano Granados** (Instituto IMDEA Energía)
- **Javier Tejero Salvador** (Universidad de Barcelona)
- **Teresa Valdés-Solís Iglesias** (Instituto del Carbón, CSIC)
- **José Luis Valverde Palomino** (Universidad de Castilla-La Mancha)

PATROCINAN

SPONSORS

Ayuntamiento de Oviedo, CEPSA, Bonsai Advanced Technologies, Tecnovac, REPSOL, SPECS, Gobierno del Principado de Asturias, TeraTorr Technologies, NETZSCH, Bayer, Iberfluid, PID, Fundación Ramón Areces, Quantachrome, Iesmat, Agilent Technologies, ChemCatChem, Mettler-Toledo, Liberbank, Air Liquide, Chemlabor, Dismed, Fisher Scientific

PREFACIO

Este año se cumple el 20 aniversario de la primera reunión de la Sociedad Española de Catálisis, constituida como sociedad independiente, que se celebró en la ciudad de Jaca. Durante estos veinte años, los congresos de la SECAT, celebrados con carácter bianual, han sido eventos científicos de primer nivel, que han permitido el intercambio de conocimientos y experiencias entre investigadores, tanto jóvenes como experimentados, y han hecho de la SECAT una de las sociedades científicas más dinámicas del país.

Después de haberse realizado estos congresos en diversos puntos de la geografía nacional, la edición de 2017 tiene lugar en Oviedo entre los días 26 y 28 de junio, bajo la organización de la Universidad Oviedo y con el lema “*Catálisis para un mundo más sostenible*”. Desde este comité organizador queremos agradecer la confianza mostrada por la Sociedad Española de Catálisis en nuestra propuesta de organización de este importante congreso científico, y también queremos agradecer a las distintas empresas y organismos que han colaborado en la financiación de este Congreso.

Una de las características más importantes de la comunidad catalítica española ha sido su capacidad de adaptarse hacia los nuevos tiempos, las nuevas necesidades de la sociedad y los nuevos desafíos tecnológicos. Todo esto se ha realizado sin dejar de llevar a cabo las necesarias labores de difusión que permitan que la sociedad sea consciente de la importancia de estas temáticas. Como consecuencia de esto, el Congreso SECAT 2017 ha introducido algunas modificaciones respecto a ediciones anteriores: se han ampliado las temáticas incluyendo temáticas menos habituales en estos congresos, tales como fotocatálisis, catálisis homogénea, enzimática, etc.; se han aceptado comunicaciones tanto en inglés como en español, instaurándose unos premios patrocinados por ChemCatChem a las dos mejores comunicación orales y a la mejor comunicación póster en inglés; y se ha incluido una sesión de divulgación científica, “*La catálisis a tu alrededor*” con el fin de transmitir al público no especializado la importancia de la catálisis.

Por otra parte, este Congreso tiene el honor de contar con la presencia de conferenciantes plenarios del máximo nivel, tales como los Profesores Mathias Beller (Lebniz Institut für Katalyse, Alemania), Enrique Iglesia (Universidad de California-Berkeley), Juan Ramón González Velasco (Universidad del País Vasco) y Dmitry Yu Murzin (Universidad de Turku, Finlandia). Además se han dispuesto dos lecturas Key-note para los dos Premios SECAT a la mejor Tesis Doctoral de 2015 y 2016. Las comunicaciones científicas se han repartido entre 92 orales, 10 comunicaciones flash y 160 comunicaciones tipo póster. Las comunicaciones orales se han distribuido en diferentes sesiones temáticas: Hacia catalizadores más sostenibles, Producción sostenible de hidrógeno, Valorización catalítica de gases de efecto invernadero, Biocatálisis e industria farmacéutica, Catálisis para la valorización de la biomasa,

Fotocatálisis y electrocatálisis, Catálisis en el tratamiento de emisiones gaseosas y Catálisis en el tratamiento de aguas y Procesos petroquímicos sostenibles.

Por último queremos agradecer a todos los investigadores su participación en este congreso. Ellos, venidos tanto de España como de otros países, constituyen el núcleo esencial de este Congreso. La alta calidad de las contribuciones recibidas ha hecho difícil el trabajo del comité científico, al que no queremos dejar de agradecer su contribución a este congreso. Pero esta misma calidad ha demostrado que, a pesar de los últimos años de crisis y recortes, la salud de la investigación en este campo sigue siendo buena. Confiamos que su estancia en esta ciudad sea agradable, y que esta reunión sirva de guía e inspiración para el avance de la investigación en este campo.

Oviedo, 25 de mayo de 2017

El Comité Organizador

ÍNDICE / INDEX

Índice de trabajos / Index	10
Conferencias plenarias / Plenary conferences	32
Conferencias keynote / Keynote conferences	42
Comunicaciones orales / Oral communications.....	48
Comunicaciones flash / Flash communications	233
Comunicaciones póster / Poster communications.....	255
Índice de autores / Author index.....	577

ÍNDICE DE TRABAJOS INDEX

CONFERENCIAS PLENARIAS / PLENARY CONFERENCES

- PL1** Be Practical! Sustainable Homogeneous and Heterogeneous Catalysis for a Sustainable Future
Matthias Beller
"Conferencia Plenaria Fundación Ramón Areces"
- PL2** Evolución, perspectivas y retos en tecnologías DeNOx para motores de mezcla pobre
Juan Ramón González Velasco, Beñat Pereda-Ayo, Unai De La Torre, Rubén López-Fonseca
- PL3** Catalytic Routes to Fuels from C1 and Oxygenate Molecules: C-C Bond Formation and Oxygen Removal
Enrique Iglesia
- PL4** Heterogeneous catalysis at meso scale
Dmitry Yu. Murzin

CONFERENCIAS KEYNOTE / KEYNOTE CONFERENCES

- K1** Electrochemical promotion of catalysis in H₂ production reactions
Jesús González Cobos, Antonio de Lucas Consuegra, José Luis Valverde
"Premio Tesis Doctoral SECAT 2015"
- K2** Síntesis de nuevos tamices moleculares con diámetro de poro variable y aplicaciones catalíticas
Raquel Martínez Franco, Manuel Moliner, Avelino Corma
"Premio Tesis Doctoral SECAT 2016"

COMUNICACIONES ORALES / ORAL COMMUNICATIONS

- O1** Influencia del área superficial de TiO₂-anatasa sobre el efecto SMSI en catalizadores Ru-Co/TiO₂ y sus implicaciones en la síntesis de Fischer-Tropsch
F. Bertella, P. Concepción, A. Martínez

- O2** DFT study of nitrostyrene hydrogenation on Ni nanoparticles
R. Millán, M. Boronat, A. Corma
- O3** The confinement of nickel particles the mesoporous channels of SBA-15 yields an extremely stable catalyst for reforming of methane
A. Rodríguez-Gómez, R. Pereñíguez, J. P. Holgado, A. Caballero
- O4** Catalizadores zeolíticos nanocristalinos: síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas
E. M. Gallego, C. Paris, R. Martínez-Franco, M. E. Martínez, C. Martínez, M. Moliner, A. Corma
- O5** Estudio DFT de la oxidación preferente de CO (CO-PROX) con catalizadores de cobre
A. Davó-Quiñonero, I. Such-Basañez, J. Juan-Juan, D. Lozano-Castelló, A. Bueno-López
- O6** Nueva aproximación sintética para la preparación de sistemas nanoestructurados tipo “core@shell” ZrO₂-CeO₂ con aplicaciones potenciales en catálisis
A. Barroso-Bogeat, B. Núñez-Pérez, G. Blanco-Montilla, J.M. Pintado Caña, J.J. Calvino Gámez
- O7** Novel alkaline earth metal-based MOF with outstanding basic catalytic properties
P. Leo, D. Briones, G. Orcajo, F. Martínez, G. Calleja
- O8** Diseño y comercialización de catalizadores. De MCM-41 a zeolitas jerarquizadas
N. Linares, E. De Oliveira Jardim, E. Serrano, J. García-Martínez
- O9** Steam reforming of pine sawdust bio-oil using monometallic and bimetallic catalysts
K. Bizkarra, J.M. Bermúdez, P. Arcelus-Arillaga, V.L. Barrio, J.F. Cambra, M. Millán
- O10** Au/MoC as an efficient catalyst for H₂ production: experiments and theoretical
S. Posada-Pérez, P.J. Ramírez, F. Viñes, J. A. Rodríguez, F. Illas
- O11** Producción de hidrógeno por descomposición catalítica de metano sobre materiales silíceos obtenidos de la cascarilla de arroz
G. Gómez-Pozuelo, P. Pizarro, J.A. Botas, D.P. Serrano
- O12** Hidrógeno puro a partir de biogás mediante el proceso (RSM+SIP): Influencia de la adición de agua en la etapa de reducción
J. Lachén, B. López-Barranco, J. Herguido, J.Á. Peña
- O13** Reformado catalítico de biogás en reactor de lecho fluidizado de dos zonas con membranas de Pd/Ag
P. Durán, P. Ugarte, A. Sanz, J. Soler, M. Menéndez, J. Herguido

- O14** Hydrogen production by aqueous phase reforming of glycerol on cobalt aluminate catalysts
A.J. Reynoso, J.L. Ayastuy, A. Morales-Marín, M.A. Gutiérrez-Ortiz, U. Iriarte-Velasco
- O15** Catalizadores Rh/HAP para la producción de hidrógeno mediante la oxidación parcial de metano
Z. Boukha, M. Gil-Calvo, B. de Rivas, J.R. González-Velasco, J.I. Gutiérrez-Ortiz, R. López-Fonseca
- O16** Hydrogen production by glycerol aqueous phase reforming on spinel-derived Ni/Al₂O₃ catalysts: study of the nickel speciation
A. Morales-Marín, A.J. Reynoso, J.L. Ayastuy, U. Iriarte-Velasco, M.A. Gutiérrez-Ortiz
- O17** Beta zeolite and mayenite as catalysts for the trichloroethylene oxidation
A. Intiso, J.A. Gracia Soguero, F. Rossi, A.E. Palomares Gimeno, J. Martínez-Triguero
- O18** Optimización de catalizadores de Cu para la conversión de etanol a butanol
C. Lopez-Olmos, M.V. Morales, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos
- O19** Enhanced reactivity on bimetallic nanoparticles: Evidences of electronic interactions
J.P. Holgado, F. Ternero, A. Caballero
- O20** Microspectroscopic Characterization of Tailored Body Catalysts used in Bio-oil Upgrading at the Pilot Plant Scale
A.M. Hernández-Giménez, K. Houben, M. Baldus, R.M. Danisi, P.C.A. Bruijninx, B.M. Weckhuysen
- O21** Synthesis and structure of macroscopic carbon nanotube fibre by heterogeneous catalysis
V. Reguero, B. Alemán, B. Mas, J.J. Vilatela
- O22** Investigation of the effect of VO_x/ZrO₂ structure on the catalytic activity in cyclohexene epoxidation
S. El-Korso, S. Bedrane, A. Choukhou-Braham, R. Bachir
- O23** Formation of shape selective Ce_{1-x}REE_xO₂ (REE=Eu³⁺, Yb³⁺) nanoparticles by oriented attachment mechanism in microwave-assisted hydrothermal conditions
O.S. Bezkrvnyj, R. Lisiecki, M. Malecka, L. Kepinski
- O24** Inmovilización de nanopartículas de oro preparadas mediante recetas del siglo XVIII sobre soportes mesoporosos y su actividad en oxidaciones selectivas
L. Martín, N. Pulido, R. Vicedo, J. Agúndez, Á. Mayoral, J. Pérez Pariente
- O25** Fotoproducción de hidrógeno sobre sistemas M/TiO₂ (M=Pt, Pd y Au) usando diversos alcoholes como agentes de sacrificio
F. López-Tenllado, J. Hidalgo-Carrillo, V. Montes, A. Marinas, F.J. Urbano, J.M. Marinas, L. Ilieva, T. Tabakova, F. Reid

- O26** Hcp-Mo₂C policristalino, catalizador altamente eficiente en la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua
X. Liu, C. Kunkel, P. Ramírez de la Piscina, F. Viñes, F. Illas, N. Homs
- O27** Multicomponent catalytic system: versatile ionic conductor for diverse type WGS catalysts
N. García-Moncada, M. González Castaño, S. Ivanova, M.A. Centeno, F. Romero Sarria, J.A. Odriozola
- O28** Las zeolitas como soportes activos en la hidrólisis catalizada de borazano para la liberación controlada de hidrógeno
N. Linares, R. Gil-San Millán, A. Grau-Atienza, D. T. Johnson, J. García-Martínez
- O29** Synthesis of La_{1-x}Ce_xNiO₃ catalysts for the dry reforming of methane (DRM)
V. Belda-Alcázar, L. Pastor-Pérez, E.V. Ramos-Fernández, M^g M. Pastor-Blas, A. Sepúlveda-Escribano
- O30** New insights into DME-Reforming mechanism by *in situ* analysis
R. González-Gil, C. Herrera, M.A. Larrubia, I.S. Pieta, L.J. Alemany
- O31** Catalizadores monolíticos de CuO/CeO₂ para la purificación de H₂ en la alimentación de pilas de combustible tipo PEM
O. Guaresti, L. Urbina, A. Iglesias, J.L. Ayastuy, M.P. González-Marcos, M.Á. Gutiérrez-Ortiz, J.R. González-Velasco
- O32** Caracterización in-situ de las propiedades redox de catalizadores basados en NiO para la deshidrogenación oxidativa de etano mediante espectroscopía XAS
D. Delgado, B. Solsona, R. Sanchís, J. A. Cecilia, A. Caballero, E. Rodríguez-Castellón, J. M. López Nieto
- O33** Catalizadores Ru/Al₂O₃ para la conversión de CO₂ en gas natural sintético (GNS)
A. Quindimil, B. Pereda Ayo, J.A. González Marcos, J.R. González Velasco
- O34** Energy-efficient methane valorisation in microwave-assisted reactors
H. Ramírez, I. Julián, J.L. Hueso, R. Mallada, J. Santamaría
- O35** Oxidación parcial de metano con catalizadores de cobalto para la obtención de gas de síntesis
A. Moral, I. Reyero, J. Llorca, F. Bimbela, L.M. Gandía
- O36** Theoretical simulation of the catalytic CO₂ activation and dissociation on the major magnetite Fe₃O₄ surfaces
D. Santos-Carballal, A. Roldan, N.H de Leeuw
- O37** Biocatalizadores soportados en xerogeles de carbono
H. García, L.A. Ramírez-Montoya, I.D. Alonso-Buenaposada, J.A. Menéndez, A. Arenillas, M.A. Montes-Morán

- O38** Multi-step chemoenzymatic transformations for the synthesis of enantiomerically pure products
Á. Mourelle-Insua, L. Martínez-Montero, D. González-Martínez, V. Gotor, I. Lavandera, V. Gotor-Fernández
- O39** Glicosilación enzimática de dos polifenoles bioactivos, hidroxitirosol y galato de epigallocatequina
N. Míguez, M. Gimeno-Pérez, J.L. González-Alfonso, M. Ramírez-Escudero, L. Leemans, A.O. Ballesteros, J. Sanz-Aparicio, M. Fernández-Lobato, F.J. Plou
- O40** Nanomateriales carbonosos procedentes de fuentes naturales útiles en la síntesis eficiente y ecológica de compuestos de interés farmacológico
D. González-Rodal, J. Przepiorski, E. Soriano, A. J. López-Peinado, E. Pérez-Mayoral
- O41** Conversión catalítica de celulosa a derivados de ácido láctico mediante catalizadores heterogéneos
O. de la Iglesia, B. Murillo, B. Zornoza, C. Téllez, J. Coronas
- O42** Reducción de Meerwein–Ponndorf–Verley de ciclohexanona sobre zeolitas MFI de porosidad jerarquizada con zirconio
I. Moreno, M. Linares, D.P. Serrano
- O43** Actividad catalítica de nanopartículas de TiO₂ facetado en la condensación de compuestos oxigenados presentes en fracciones acuosas derivadas de la biomasa
A. Fernández-Arroyo, M.A. Lara, M.E. Domine, M. J. Sayagués, J.A. Navío, M.C. Hidalgo
- O44** Hydroxyalkylation/alkylation of Sylvan with butanal over acidic ion-exchange resins to produce 1,1-Bisylvylbutane
S. Cañavera, E. Ramírez, R. Bringué, M. Iborra, J. Tejero, F. Cunill
- O45** Acetone gas phase self-condensation catalyzed by TiO₂ materials: improving the isophorones selectivity
J. Quesada, L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez
- O46** Conversión catalítica de celobiosa en hexitoles sobre Ru/Al-MCM-48
A. Romero, J.A. Díaz, A. Nieto-Márquez, E. Alonso, N. Essayem, C. Pinel
- O47** One-pot cascade transformation of xylose into GVL and other bio-products over bifunctional zeolites
C. López-Aguado, G. Morales, M. Paniagua, J. Iglesias, J. A. Melero
- O48** Co-spinel as an alternative to noble metal catalysts for the one-pot reduction of furfural to 1,5-Pentanediol
Il. Gavilà, F. Medina, M. Constantí, M.G. Álvarez

- O49** Fotocatálisis basada en In_2S_3 para el uso de un rango amplio del espectro solar
R. Lucena, C. Tapia, M. Pita, I. Aguilera, S. Shleev, P. Wahnón, A. L. De Lacey, J. C. Conesa
- O50** Efecto de óxidos La e In como promotores de TiO_2 para la fotorreducción de CO_2
P. Reñones, F. Fresno, J. L. G. Fierro, V. A. de la Peña O`Shea
- O51** Incorporación de funcionalidad química en la estructura de titanias para su aplicación en fotocatálisis y celdas solares
E. Serrano, M. Rico-Santacruz, A.E. Sepúlveda, C. Ezquerro, R. Costa, N. Linares, E. Lalinde, J. R. Berenguer, J. García-Martínez
- O52** Electrochemical promotion of PdZn alloy catalysts with K and Na- $\beta\text{Al}_2\text{O}_3$ ionic conductors for CO_2 hydrogenation to CO and metanol
J. Díez-Ramírez, P. Sánchez, J. A. Díaz, J. L. Valverde, F. Dorado
- O53** Gold nanotriangles decorating aluminium/magnesium oxides as novel photocatalysts for liquid and gas phase reactions
J. Graus, C. Bueno-Alejo, J.L. Hueso, S. Irusta, R. Mallada, J. Santamaría
- O54** Preparación, caracterización y estudio de la actividad fotocatalítica de composites de grafeno-óxido de cinc
S. Víctor-Román, A.M. Benito, E. García-Bordeje, W.K. Maser
- O55** Un nuevo reactor fotocatalítico de flujo continuo
A. Fernández-Pérez, V. Rodríguez-Casado, T. Valdés-Solís, G. Marbán
- O56** Enhancing photocatalytic performance for the production of hydrogen from bioetanol
F. Fresno, J.M. Coronado, C. Lirio, D.P. Serrano, V.A. de la Peña O`Shea
- O57** Influence of support to gold catalyst activity for the production of 2,5-furandicarboxilic acid
C. Megías-Sayago, A. Lollí, S. Ivanova, S. Albonetti, F. Cavani, J. A. Odriozola
- O58** Catalizadores basados en bronce de wolframio preparados a reflujo y soportados sobre KIT-6 para la transformación aeróbica de glicerol en fase gaseosa
D. Delgado, N. La Salvia, A. Massó, M. J. Vallejo, P. Concepción, J. M. López Nieto
- O59** Esterificación y transesterificación simultáneas para la obtención de biodiesel mediante un catalizador ácido con base carbonosa ($\text{SO}_3\text{H-C}$)
V. Domínguez-Barroso, C. Herrera, M.A. Larrubia, L.J. Alemany
- O60** Reacción de eterificación de la glicerina con tert-butanol catalizada por distintos silicoaluminofosfatos sintéticos amorfos con grupos sulfónico en su estructura
R. Estévez, S. López-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista

- O61** Catalytic wet peroxide oxidation of representative pharmaceuticals in different water matrices
M. Muñoz, F.J. Mora, Z.M. de Pedro, J.A. Casas, J.J. Rodríguez
- O62** Diseño de reactores monolíticos Fe/ β -SiC mediante impresión 3D y su aplicación al tratamiento de aguas residuales industriales
A. Quintanilla, C. Gonzalo, M. Belmonte, P. Miranzo, M.I. Osendi, J. A. Casas
- O63** Nano-partículas de óxidos inorgánicos altamente dispersas en una matriz de xerogel de carbono para la descontaminación eficiente de aguas bajo radiación solar: sinergismo entre fases
E. Bailón-García, A. Elmouwahidi, A. F. Pérez-Cadenas, F. Carrasco-Marín, F.J. Maldonado-Hódar
- O64** Influencia de la adición de nano-partículas de hierro metálico en la degradación fotocatalítica de atrazina en sistemas acuosos
J. Plaza, J.M. Raez, A. Arencibia, M.J. López-Muñoz
- O65** Obtención de CH₄ a partir de la hidrogenación de CO₂ mediante catalizadores de níquel soportados sobre sepiolita natural
C. Cerdá-Moreno, A. Chica
- O66** New insights into the CO₂ hydrogenation towards methyl formate using silver as a catalytically active metal
J.J. Corral-Pérez, A. Bansode, A. Urakawa
- O67** Producción selectiva de 2-metilfurano mediante hidrogenación de furfural en fase gas sobre catalizadores de cobre incorporado en una sílice mesoporosa
C.P. Jiménez-Gómez, J.A. Cecilia, R. Moreno-Tost, P. Maireles-Torres
- O68** Reducción selectiva de furfural a alcohol furfúrico sobre sistemas de ZrO₂ obtenidos mediante el método de microemulsión
V. Montes, J.F. Miñambres, A.N. Khalilov, M. Boutonnet, J.M. Marinas, F.J. Urbano, A.M. Maharramov, A. Marinas
- O69** Estudio estequiométrico de fosfuros de hierro en la hidroxigenación de fenol como molécula modelo presente en la biomasa pirolizada
E. Rodríguez-Aguado, A. Infantes-Molina, D. Ballesteros-Plata, J.F. Marco, E. Moretti, E. Rodríguez-Castellón
- O70** Deactivation of molybdenum carbide catalyst in the hydrodeoxygenation (HDO) of phenol by the presence of water
Á. Morales García, P. Lyu, J. Engelhardt, F. Schüth, P. Nachtigall
- O71** Cinética de hidrogenación de ciclohexeno en fase líquida usando catalizadores de Pd-Al/Carbón biomórfico
F. Cazaña, N. Latorre, E. Romeo, C. Royo, M.A. Centeno, A. Monzón

- 072** Hidrodesoxigenación catalítica (HDO) de guayacol sobre Ni₂P soportado en zeolitas
S. Gutiérrez-Rubio, I. Moreno, A. Berenguer, J. Prech, C. Ochoa-Hernández, J. Cejka, P. Pizarro, J.M. Coronado, D.P. Serrano
- 073** Catalizadores macroporosos no soportados de estroncio y titanio altamente efectivos para el almacenamiento y reducción de NO_x
V. Alcalde Santiago, A. Davó Quiñonero, I. Such Basañez, D. Lozano Castelló, A. Bueno López
- 074** Catalizadores Ba_{0.9}A_{0.1}Ti_{0.8}Cu_{0.2}O₃ (A= Sr, Ca, Mg) para el almacenamiento de NO_x: estabilidad y resistencia al envenenamiento por SO₂.
V. Albaladejo-Fuentes, M.-S. Sánchez-Adsuar, M.-J. Illán-Gómez
- 075** Escalado de un sistema catalítico híbrido para sistemas acoplados NSR-SCR
M. Cortés-Reyes, M. García-Diéguéz, C. Herrera, M.Á. Larrubia, L.J. Alemany
- 076** Impacto del uso de biodiesel en la eficiencia de catalizadores de oxidación (DOCs)
P. Anguita, J. M. García-Vargas, L. Retailleau, S. Gil, A. Giroir-Fendler
- 077** Mechanistic aspects of the N-products formation in NO_x reduction processes: exploring the transformations of ceria-based catalysts by in situ techniques
J.C. Martínez-Munuera, J. Giménez-Mañogil, R. Matarrese, L. Castoldi, L. Lietti, A. García-García
- 078** Catalizadores BaMnO₃ dopados con cobre para la eliminación de carbonilla procedente de motores de combustión de última generación
V. Torregrosa-Rivero, V. Albaladejo-Fuentes, M.-S. Sánchez-Adsuar, M.-J. Illán-Gómez
- 079** Depuración de gases de escape de motores GNV sobre espinelas de cobalto
A. Choya, M. Gil-Calvo, B. de Rivas, J.I. Gutiérrez-Ortiz, R. López-Fonseca
- 080** Filtros monolíticos honeycomb: un diseño de bajo coste para elevar el potencial de las arcillas como adsorbentes de CO₂
M.P. Yeste, J.M. Gatica, M. Ahrouch, H. Vidal
- 081** Synthesis of valuable intermediate diols using heterogeneous acid catalysts
K.S. Arias, A. García-Ortiz, M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra
- 082** Producción de alcoholes a partir de síntesis de Fischer-Tropsch mediante catalizadores FeCoCu–SBA15
J. Plana-Pallejà, S. Abelló, D. Montané
- 083** Efecto de la conductividad térmica y el espesor de capa catalítica en la síntesis de Fischer-Tropsch sobre catalizadores estructurados
D. Merino, O. Sanz, A. Egaña, M. Montes

- O84** Selective, stable and active Ni-based catalysts for low temperature alkene dimerization via capillary condensation
I. Agirrezabal-Tellería, E. Iglesia
- O85** Oxidación selectiva de *n*-octanol sobre catalizadores de nanoro soportado en CeO : Efecto de la carga metálica
E. Pakrieva, P. Pérez-Bailac, E. Kolobova, L. Pascual, A. Martínez Arias, A. Pestryakov, Y. Kotolevich, N. Bogdanchikova, V. Cortés Corberán
- O86** Oligomerización de olefinas con zeolitas nano-BETA
M.R. Díaz-Rey, R. Martínez-Franco, C. Paris, M. Moliner, C. Martínez, A. Corma
- O87** Síntesis de TiO₂ de porosidad jerárquica para su uso en la fotooxidación de propeno
J. Fernández Catalá, Á. Berenguer-Murcia, M.Á. Lillo Ródenas, D. Cazorla Amorós
- O88** Efecto de la coalimentación de HDPE con VGO sobre los rendimientos y propiedades de la fracción gasolina en el craqueo catalítico en condiciones de FCC
E. Rodríguez, Á. Ibarra, R. Palos, F.J. Vela, J. Bilbao, J.M. Arandes
- O89** Catalizadores basados en vanadil fosfatos de Fe soportados sobre para la deshidrogenación oxidativa del etano a etileno
I. Baldeón, G. Picasso, R. Sun Kou
- O90** Recent Advances in the Production of Olefins and Aromatics
P. Barger
- O91** Ferrosilicatos dopados con K para la epoxidación de propileno con O₂
J. García-Aguilar, D. Cazorla-Amorós, Á. Berenguer-Murcia
- O92** Mecanismo de iniciación de la oligomerización de eteno en catalizadores Ni-zeolita resuelto mediante análisis FTIR-eteno a temperaturas crecientes
S. Moussa, P. Concepción, M.A. Arribas, A. Martínez

COMUNICACIONES FLASH / FLASH COMMUNICATIONS

- FO1** Bronces de óxido de vanadio como catalizadores para la oxidación parcial de H₂S a azufre
L. Ruiz-Rodríguez, T. Blasco, E. Rodríguez-Castellón, J. M. López Nieto
- FO2** Oxidación parcial y reformado de vapor de metano sobre catalizadores de níquel soportados sobre óxidos basados en cerio
M. Gil-Calvo, A. Choya, B. de Rivas, J.I. Gutiérrez-Ortiz, R. López-Fonseca

- FO3** MnWO₄/SBA15 based catalysts for oxidative coupling of methane: role of alkali in active centers
J.P. Holgado, A.J. Jiménez-Benítez, A. Caballero
- FO4** Geles de Carbón dopados con hierro para la electro-reducción de CO₂ a hidrocarburos: efecto del tamaño de partícula de hierro
J. Castelo-Quibén, A. Abdelwahab, M. Pérez-Cadenas, S. Morales-Torres, F.J. Maldonado-Hódar, F. Carrasco-Marín, A.F. Pérez Cadenas
- FO5** Identificación de especies adsorbidas sobre el catalizador Cu/SAPO-34 durante la reacción NH₃-SCR
M. Urrutxua, B. Pereda Ayo, U. De La Torre, J.R. González Velasco
- FO6** Estudio de la adsorción competitiva de CO₂ y CH₄ en zeolita ITQ-29. Isotermas de adsorción competitiva y curvas de ruptura
L.Y. Sánchez, M. Palomino, F. Rey, S. Valencia
- FO7** Reformado catalítico de biogás usando catalizadores Rh/MgO-Al₂O₃
V. Garcilaso, M. A. Centeno, O.H. Laguna, J.A. Odriozola
- FO8** Correlating acidic properties of heteropolyacid derived catalysts with their performances in the fructose dehydration reaction
N. García-Bosch, A. Guerrero Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, B. Bachiller-Baeza
- FO9** Selective oxidation of biobutanol using noble metal supported nanoparticles
I. Gandarias, E. Nowicka, P.J. Miedziak, S.H. Taylor
- FO10** ODH reaction on VMgO-SiC structured catalysts: first clear evidences of a chemical reaction with enhanced selectivity promoted by microwave irradiation
I. Julián, A. Ramírez, J.L. Hueso, R. Mallada, J. Santamaría

COMUNICACIONES PÓSTER / POSTER COMMUNICATIONS

- P1** Nanopartículas de Rh soportadas sobre CaO-SiO₂ estables para la obtención de hidrógeno ultrapuro mediante reformado seco de metano en reactor de membrana.
M. Camino Manjarrés, S.R.G. Carrazán, B. Faroldi, J. Múnera, L.M. Cornaglia, E. Gallegos, I. Rodríguez Ramos
- P2** Reformado de metanol con catalizadores de paladio soportados sobre Sm₂O₃-CeO₂: Influencia del método de preparación de los catalizadores.
A.J. Cendrero Bravo, G. Fernández, A. Álvarez-Montero, J.J. Rodríguez, L.M. Gómez-Sainero

- P3** Application of enzymatic extracts from a “CECT” standard strain of CALB as biocatalyst in the frame of conventional biodiesel production optimization.
D. Luna, C. Luna, L. Sánchez, A. Escobar-Niño, J. Calero, A. Posadillo, F.M. Bautista, A.A. Romero
- P4** Análisis de los parámetros experimentales mediante ANOVA en la transesterificación de girasol con lipasa Lipozime RM IM como biocatalizador.
D. Luna, J. Calero, C. Luna, A. Posadillo, F.M. Bautista, A.A. Romero
- P5** Síntesis y estructuración del MOF FeBTC para la síntesis de Fischer-Tropsch.
A. Egaña, O. Sanz, L. Oar-Arteta, J. Gascon, F. Kapteijn, M. Montes
- P6** Uso de microondas en la obtención catalítica de furfural a partir de biomasa.
V. Sánchez, A. Dafinov, P. Salagre, Y. Cesteros
- P7** Reformado seco de metano sobre catalizadores de níquel soportados sobre óxidos de cerio.
M. Gil-Calvo, J.I. Gutiérrez-Ortiz, M.Á. Cauqui, R. López-Fonseca, M.P. Yeste
- P8** Caracterización de membranas de zeolita para su uso en reactores de membrana.
M. Tovar, J. Gorbe, J. Lasobras, J. Herguido, M. Menéndez, I. Kumakiri, H. Kita
- P9** Influencia del método de síntesis de catalizadores basados en Mo₂C soportados en nanofibras de carbono para la hidroxilación catalítica de guayacol.
E. Ochoa, D. Torres, E. Frecha, J.L. Pinilla, I. Suelves
- P10** Role of Mo in catalysts based on noble metals in hydrodeoxygenation reactions.
D. Ballesteros-Plata, A. Infantes-Molina, E. Rodríguez-Aguado, P. Braos-García, E. Rodríguez-Castellón
- P11** Estudio de la incorporación de silicio en silicoaluminofosfatos (SAPO) de poro pequeño y su influencia en la reacción de transformación de metanol en olefinas
I. Pinilla-Herrero, C. Márquez-Álvarez, E. Sastre
- P12** Catalizadores de ácido fosfotúngstico sustituido con iones metálicos alcalinos de cesio y potasio para la producción de biocombustibles.
M. Lara-Serrano, S. Morales-de la Rosa, J. M. Campos-Martín, J. L. G. Fierro
- P13** Producción y purificación de hidrógeno a partir de biogás mediante “Steam-Iron” con óxidos naturales.
J. Lachén, J. Herguido, J.A. Peña
- P14** Estudio cinético de la reacción de reformado seco de metano con un catalizador Ni-Ce/Al₂O₃.
D. Zambrano, J. Soler, J. Herguido, M. Menéndez
- P15** Óxidos mixtos de aluminio y magnesio para la reducción de furfural a alcohol furfúrico mediante transferencia catalítica de hidrógeno.
R. López-Asensio, J.A. Cecilia, C.P. Jiménez-Gómez, C. García-Sancho, R. Moreno-Tost, P. Maireles-Torres
- P16** Grafitización catalizada de xerogeles de carbono mediante tratamiento con microondas.
M. Canal-Rodríguez, A. Arenillas, J. Á. Menéndez, D. Beneroso, N. Rey-Raap

- P17** Modificación de zeolitas para su empleo en la reacción de eterificación de la glicerina con tert-butanol.
R. Estévez, I. Iglesias, S. López-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista
- P18** Óxidos mixtos de Cu-Fe sintetizados a baja temperatura para la oxidación selectiva de CO en presencia de H₂
M.P. Yeste, J.M. Gatica, H. Vidal, A.L. García-Cabeza, F.M. Guerra, G.A. Cifredo, J.M. González
- P19** Evaluación de diferentes sistemas catalíticos para la conversión de fenol en ciclohexanol y benceno utilizando reacciones de transferencia de hidrógeno desde isopropanol.
A.M. García-Minguillán, L. Briones, D. P. Serrano, J. A. Botas, J. M. Escola
- P20** Deshidratación de metanol con catalizadores de ZrO₂/C.
J. Palomo, J.M. Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero
- P21** Influencia de las propiedades redox y ácido-base del soporte sobre la estabilidad de catalizadores Ni/CeO₂/Ca-ZrO₂ en la reacción de reformado seco de metano.
D. Goma, J.J. Delgado, J. M. Rodríguez-Izquierdo, M.A. Cauqui
- P22** Transformación de glicerina en ácido acrílico, en fase gaseosa, catalizada por fosfatos metálicos.
S. López-Pedrajas, R. Estévez, D. Luna, F.M. Bautista
- P23** Puesta a punto de la oxi(deshidratación) de glicerina sobre un fosfato de Al y V.
S. López-Pedrajas, R. Estévez, D. Luna, F.M. Bautista
- P24** Estudio de un catalizador bifuncional con base calcio para la condensación de etanol a n-butanol.
M. Pinzón, M. Cortés-Reyes, C. Herrera, M.A. Larrubia, L.J. Alemany
- P25** Seguimiento de la desactivación del catalizador NiAl₂O₄ en el reformado oxidativo con vapor (OSR) de bio-oil.
A. Arandía, A. Remiro, B. Valle, J. Bilbao, A.G. Gayubo
- P26** Reformado con vapor de ácido acético con catalizadores basados en Ni y Co soportados sobre SBA-15.
A. Carrero, J.A. Calles, A.J. Vizcaíno, P.J. Megía
- P27** Conversión de biomasa con catalizadores basados en materiales de carbón.
D. Petryn, F.Z. Azar, M.A. Lillo-Ródenas, M.C. Román-Martínez
- P28** The Fe:NiOOH Co-catalyst for O₂ generation: electronic structure and band offset with the BiVO₄ visible light active photocatalyst.
J. C. Conesa
- P29** Actividad y regenerabilidad de catalizadores de Ni-Cu-CeO para reformado de etanol con vapor.
K. C. Pájaro, A. Martínez-Arias, A. L. Barbosa, V. Cortés Corberán
- P30** Efecto del soporte en la actividad y estabilidad de catalizadores de níquel para el reformado de etanol con vapor.
K. Aribi, K.C. Pájaro, M. Ghelamallah, A. Martínez-Arias, V. Cortés Corberán

- P31** Influence of catalyst in combustion of vineyard pruning wastes in a conical spouted bed combustor.
M.J. San José, S. Álvarez, R. López
- P32** Reformado de metano y disociación de CO₂ utilizando perovskitas La_{1-x}Sr_xFeO₃.
D. Sastre, D.P. Serrano, P. Pizarro, J.M. Coronado
- P33** Significant effects of the support materials for the catalytic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural over ruthenium metallic nanoparticles.
C. Ramírez-Barria, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz
- P34** Deshidratación de xilosa a furfural sobre sistemas basados en magnesio y zirconio.
A. Parejas, J. Hidalgo-Carrillo, V. Montes, A. Marinas, J.M. Marinas, F.J. Urbano
- P35** One-pot conversion of cellulose to levulinic acid combining heterogeneous and homogeneous acid catalysis.
D. Garcés, E. Díaz, S. Ordóñez
- P36** Enhanced performance of ethyl acetate/water biphasic systems for base-catalysed cyclopentanone-furfural aldol condensation.
J. Cueto, L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez
- P37** Formación de materiales nanocarbonosos mediante descomposición catalítica de metano sobre catalizadores de Mn-Me/Carbón biomórfico.
P. Tarifa, F. Cazaña, V. Sebastián, N. Latorre, E. Romeo, A. Monzón
- P38** Hacia el diseño ad-hoc de catalizadores basados en nanopartículas de Ni soportadas sobre nanofibras de carbono para la conversión de celulosa.
E. Frecha, I. Suelves, J.L. Pinilla
- P39** Efecto positivo de CO₂ y H₂O en catalizadores CuO/Criptomelano para la oxidación preferente de CO (PROX CO).
A. Davó Quiñero, D. Lozano Castelló, A. Bueno López
- P40** Sobre el efecto cooperativo de Cu y Ni en catalizadores Cu-Ni/CeO₂-Al₂O₃ para la reacción de WGS.
L. Pastor-Pérez, T.R. Reina, A. Sepúlveda-Escribano
- P41** Co-gasificación de carbón y orujillo de aceituna: análisis TGA-MS.
M. Puig-Gamero, J. Lara-Díaz, J.L. Valverde, P. Sánchez, L. Sánchez-Silva
- P42** Desarrollo de catalizadores sólidos para la síntesis sostenible de dimetil isosorbida.
M.J. Ginés Molina, R. Luque, R. Moreno Tost, P. Maireles Torres
- P43** Kinetics of synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers from biomass-derived feedstocks.
R. Peláez, P. Marín, S. Ordóñez
- P44** Producción de H₂ a partir de ácido fórmico usando catalizadores soportados de Pd: influencia del soporte y de la carga metálica.
J.L. Santos, L.F. Bobadilla, J.A. Odriozola, M.Á. Centeno
- P45** Operating conditions and catalyst design for Power-to-Gas technology.
I. García-García, V.L. Barrio, J.F. Cambra

- P46** Efecto de la presión parcial en la oligomerización de 1-buteno para la producción de combustibles sobre un catalizador de zeolita HZSM-5.
M. Díaz, E. Epelde, A. Ateka, A.T. Aguayo, J. Bilbao
- P47** Desarrollo de catalizadores basados en Rh para la producción de gas de síntesis a partir de biogás mediante reformado seco y oxidación parcial.
A. Navarro, I. Reyero, A. Moral, V. V. González, F. Bimbela, L.M. Gandía
- P48** Assessment of ion exchange resins as catalysts for the transformation of fructose with butanol into butyl levulinate.
E. Ramírez, C. Fité, M. Iborra, J. Tejero, F. Cunill
- P49** Elucidation of the role of tungsten oxide in the selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol.
S. García-Fernández, I. Gandarias, J. Requies, F. Soulimani, P.L. Arias, B.M. Weckhuysen
- P50** Cinética del crecimiento de nanomateriales carbonosos sobre espumas de acero inoxidable.
N. Latorre, F. Cazaña, C. Royo, E. Romeo, A. Monzón
- P51** Materiales híbridos órgano-inorgánicos (MOFs) para la degradación de contaminantes emergentes mediante fotocatalisis solar.
M. Peñas-Garzon, A. Gómez-Avilés, J. Bedía, C. Belver, J. J. Rodríguez
- P52** Fotocatalizadores basados en TiO₂ soportado sobre carbones activos obtenidos mediante activación química para purificación de aguas con luz solar.
M. Peñas-Garzon, A. Gómez-Avilés, J. Bedía, C. Belver, J.J. Rodríguez
- P53** Estabilidad de nanopartículas de Rh soportadas sobre CaO-SiO₂, obtenidas a partir de distintas sales precursoras de Rh, en la reacción de reformado seco de metano.
M. Camino Manjarrés, S.R.G. Carrazán, B. Faroldi, J. Múnera, L.M. Cornaglia, E. Gallegos, I. Rodríguez Ramos
- P54** Efecto de aditivos coloidales en la estructuración del catalizador CuO/ZnO/Al₂O₃ para la síntesis de metanol.
I. Pérez-Miqueo, O. Sanz, I. Legorburu, M. Montes
- P55** Hybrid chiral catalysts prepared by non-covalent immobilization using tryptophan as anchor molecule.
M. Rufete-Beneite, M.C. Román-Martínez
- P56** Efecto del PVA en la preparación de catalizadores Ni/La-Al₂O₃.
N. Sánchez, M. Montes, O. Sanz
- P57** Estrategias para el depósito de carbón activo en micromonolitos metálicos para su potencial uso como soportes catalíticos estructurados.
J. L Santos-Muñoz, L. M. Martínez, A. Monzón, J. A. Odriozola, M. A. Centeno
- P58** Preparation, characterization and photocatalytic activity of semi-amorphous TiO₂ supported on zeolites.
K. Guesh, A. Mayoral, M. J. López-Muñoz, C. Márquez-Álvarez, I. Díaz
- P59** Synthesis of novel zeolite ITQ-66.
J. Simancas, J.A. Vidal-Moya, T. Blasco, P.J. Bereciartua, J.L. Jordá, F. Rey

- P60** Descomposición catalítica de metano sobre catalizadores de Ni/Carbón Biomórfico preparados a partir de sarmiento de vid. Estudios cinéticos y de caracterización.
M. Azuara, N. Latorre, F. Cazaña, E. Romeo, C. Royo, A. Monzón
- P61** Preparación de catalizadores heterogéneos de Rh para un mundo más sostenible.
C. Blanco Delgado, C. Pesquera González, F. González Martínez, J. Herrero Romero, A. Perdigón Aller, R. Martín Rodríguez, M. González-Barriuso
- P62** Development of highly efficient Cu versus Pd catalysts supported on graphitic carbon materials for the reduction of 4-nitrophenol at room temperature.
M.V. Morales, M. Rocha, C. Freire, E. Asedegbega-Nieto, E. Gallegos-Suárez, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz
- P63** Comparative study of Au nanoparticles supported on ZnO and on TiO₂ for the dehydrogenation reaction of ethanol.
E. Asedegbega Nieto, M. V. Morales, E. Castillejos-López, B. Bachiller-Baeza, A. Guerrero-Ruiz
- P64** Preparación de fibras de carbono funcionalizadas con fósforo con propiedades catalíticas ácidas mediante electrohilado de lignina Alcell.
F.J. García-Mateos, J.M. Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero
- P65** Caracterización del comportamiento redox de sistemas nanoestructurados tipo core@shell ZrO₂-CeO₂.
A. Barroso-Bogeat, G. Blanco-Montilla, J.M. Pintado Caña, J.J. Calvino-Gámez
- P66** Understanding the role of acid-base functional groups in the direct synthesis of hydrogen peroxide reaction.
A. Rodríguez-Gómez, F. Platero, A. Caballero
- P67** Recubrimiento de SAPO-34 sobre soportes cerámicos.
M. Romero, I. Suarez, M.I. Domínguez, M.A. Centeno, J.A. Odriozola
- P68** Síntesis de polímeros de coordinación de zirconio con conectores quirales para su aplicación como catalizadores heterogéneos.
J. Amaro-Gahete, D. Esquivel, M.I. López, D. Cosano, J.R. Ruiz, C. Jiménez-Sanchidrián, F. J. Romero-Salguero
- P69** Effect of rice starch as binder in carbon xerogel preparation.
N. Rodríguez Riaño, M.Á. Centeno, Y. Agamez-Pertuza, J.A. Odriozola
- P70** PMOs funcionalizados con grupos tioles como soportes catalíticos en la reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki.
M. I. López, D. Esquivel, D. Cosano, J. Amaro, M. Mora, J. R. Ruiz, F. J. Romero-Salguero, C. Jiménez-Sanchidrián
- P71** Estudio de la actividad catalítica de diferentes catalizadores ácidos en la reacción de Pechmann entre fenol y acetoacetato de etilo.
B. Souad, D. Esquivel, D. Cosano, J. Amaro, M. I. López, M. Mora, J. R. Ruiz, C. Jiménez-Sanchidrián, F. J. Romero-Salguero

- P72** Luminescent mesoporous hybrid metal complex-silica and silica gels synthesized via Sol-Gel Coordination Chemistry.
N. Linares, C. Ezquerro, A.E. Sepúlveda, A. Grau-Atienza, E. Serrano, E. Lalinde, J. García-Martínez, J. R. Berenguer
- P73** Síntesis de aerogeles para uso como catalizadores mediante liofilización.
C. Simón-Herrero, J. Díez-Ramírez, L. Gómez, A. Romero, L. Sánchez-Silva, J.L. Valverde
- P74** Deshidrogenación oxidativa de etano sobre bronces de W-V-O soportados.
S. Benomar, A. Chierigato, A. Masso, M.D. Soriano, T. Blasco, J.M. López Nieto
- P75** Propiedades redox y actividad catalítica mejoradas en catalizadores de ceria con estructura tridimensional macroporosa ordenada.
A. Davó-Quiñonero, J. González-Mira, I. Such-Basañez, J. Juan-Juan, D. Lozano-Castelló, A. Bueno-López
- P76** Influencia del tamaño de poro de la SBA-15 en catalizadores soportados de Nb₂O₅ para la esterificación de los ácidos grasos libres del aceite de ricino.
C. García-Sancho, R.M.A. Saboya, J.A. Cecilia, A.V. Sales, F.M.T. Luna, E. Rodríguez-Castellón, C.L. Cavalcante Jr.
- P77** Estudios operando DRIFTS-MS del proceso de Fischer-Tropsch.
E. M. Jiménez-Barrera, F. Romero-Sarria, J.A. Odriozola
- P78** Advanced characterization and redox behavior of Ag-containing zeolites RHO and CHA.
J. Martínez-Ortigosa, C. Wittee, I. López-Hernández, A. Vidal-Moya, A. E. Palomares, G. Agostini, T. Blasco, F. Rey
- P79** Xerogeles orgánicos como soportes de biocatalizadores enzimáticos.
L.A. Ramírez-Montoya, H. García, I.D. Alonso-Buenaposada, A. Arenillas, J.A. Menéndez, M.A. Montes-Morán
- P80** Near Ambient Pressure XPS (NAP-XPS): Estudio de un catalizador modelo para la reacción de PrOx.
R. Castillo, S. Navarro-Jaén, V. Pérez-Dieste, C. Escudero, F. Romero-Sarria, J.A. Odriozola
- P81** Pt-supported catalysts over proton conductor solids. Highly active catalysts for the WGS reaction.
S. Navarro-Jaén, O.H. Laguna, M.A. Centeno, J.A. Odriozola
- P82** Conversión de glucosa a sorbitol mediante catalizadores mesoestructurados tipo SBA-15 con rutenio.
A. Cubo, R. Sánchez-Vázquez, J. Moreno, J. A. Melero, G. Morales, J. Iglesias
- P83** On the influence of copper and barium on ceria-based materials for their catalytic performance in NSR technologies.
J. Giménez-Mañogil, J.C. Martínez-Munuera, R. Matarrese, L. Castoldi, L. Lietti, A. García-García
- P84** Aqueous-phase hydrogenation of bromate with pillared clays-supported catalysts.
C.B. Molina, A.H. Pizarro, C. Belver, J.J. Rodríguez

- P85** Nanotubos de cobalto para el tratamiento de corrientes organocloradas.
R. López-Fonseca, A. Gil, J. González-Prior, J.I. Gutiérrez-Ortiz, B. de Rivas
- P86** Influencia del tipo de tratamiento en el desarrollo de propiedades redox singulares en sistemas formados por CeO₂ soportado sobre ZrO₂.
M.P. Yeste, P.A. Primus, S. Alvarado, J.J. Calvino, M.A. Cauqui
- P87** Influence of temperature control when evaluating catalytic results.
A. Serrano-Lotina, A.C. Bueno, C. Goberna, P. Ávila, M.A. Bañares
- P88** Heterogeneous catalytic oxidation of toluene and its chloro derivations in the presence of vanadium based mixed metal oxides.
D. Tagiyev, E. Babayev, A. Efendi, N. Aykan
- P89** A kinetic study for no catalytic reduction on silica sub-micron diameter tubes with platinum nanoparticles.
J.M. Rosas, R. Ruiz-Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero
- P90** Optimización de la intercalación del Sulfato de β-Ciclodextrina en Hidróxidos Dobles Laminares.
D. Cosano, D. Esquivel, M.I. López, M. Mora, J. Amaro-Gahete, C. Jiménez-Sanchidrián, F.J. Romero-Salguero, J.R. Ruíz
- P91** Estudio de la adsorción de nitratos en LDHs calcinadas mediante espectroscopia Raman.
D. Cosano, D. Esquivel, M.I. López, J. Amaro-Gahete, C. Jiménez-Sanchidrián, F.J. Romero-Salguero, J.R. Ruíz
- P92** Nitrogenated derivatives of syringaldehyde and vanillin. Chemical synthesis and application as mediators in laccase-catalyzed oxidations.
J. Albarrán-Velo, M. López-Iglesias, I. Lavandera, V. Gotor-Fernández, V. Gotor
- P93** Hidrodechloración catalítica del ácido 2,4-diclorofenoxiacético sobre nanopartículas metálicas de Pd soportadas en nanofibras de carbón.
A. Esteban-Arranz, E. Castillejos-López, B. Bachiller-Baeza, A. Guerrero-Ruiz
- P94** Oxidación selectiva de amoníaco sobre Ag-zeolita Y: estudio de la especiación de la plata.
J. Martínez-Ortigosa, I. López-Hernández, J. Mengual Cuquerell, T. Blasco, A.E. Palomares, F. Rey
- P95** Catalizador Au/TiO₂. Alta actividad y estabilidad en la reacción de oxidación de CO.
R. Arreola-Sánchez, V.M. Rentería-Tapia, J. Quesada, L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez
- P96** Tratamiento de aguas con nitratos mediante reducción catalítica fotoasistida con ilmenita.
P. García-Muñoz, G. Pliego, J.A. Zazo, J.A. Casas
- P97** Estabilidad hidrotérmica de catalizadores (Ce-)Pt-Ba/Al₂O₃ en sistemas combinados NSR-SCR con Cu/CHA.
U. De La Torre, B. Pereda Ayo, J.R. González Velasco
- P98** Efficient Cu-CHA SCR material in H₂O + CO₂ atmosphere.
M. Cortés-Reyes, C. Herrera, M.Á. Larrubia, L.J. Alemany

- P99** Formulaciones basadas en perovskita para el control de las emisiones de NO_x en motores diésel a través de la tecnología NSR.
J.A. Onrubia, B. Pereda-Ayo, U.-De-LaTorre, J.R. González-Velasco
- P100** Improving the methane to methanol partial oxidation by UV/H₂O₂.
A. López-Martín, A. Caballero, G. Colón
- P101** Preparación de catalizadores Diesel NO_x Trap por vía coloidal.
J. M. García-Vargas, S. Gil, L. Retailleau, L. Veyre, C. Thieuleux, A. Giroir-Fendler
- P102** Efecto de la sustitución parcial de Ti en perovskitas BaTiO₃ (BaTi_{0.8}B_{0.2}O₃, B= Mn, Fe, Co, Cu) en su capacidad para el almacenamiento de NO_x.
C. Aldridge, V. Albaladejo-Fuentes, M.S. Sánchez-Adsuar, M.J. Illán-Gómez
- P103** Assessment of iron-based heterogeneous catalyts for leachate wet oxidation.
P. Oulego, S. Collado, M.Á. Villa-García, M. Díaz- Fernández
- P104** Efecto del H₂O en la oxidación de *o*-diclorobenceno sobre diferentes especies VO_x.
M. Gallastegi-Villa, J.A. Martín-Martín, A. Aranzábal, M. P. González-Marcos, J.R. González Velasco
- P105** Eliminación catalítica de bromatos empleando catalizadores Pd-Al₂O₃.
J.L. Cerrillo, M. Alt, C. Wittee, A.E. Palomares, F. Rey
- P106** Supported chloroperoxidase on 2D zeolite as heterogeneous catalyst for the oxidation of propargyl alcohols.
J.M. Carceller, M. Mifsud, A. Corma, S. Iborra
- P107** Supramolecular solid catalyst Al-ITQ-HB: remarkable acceleration of organic reactions.
S. Rojas-Buzo, P. García-García, A. Corma
- P108** Kinetic modeling of the simultaneous etherification of ethanol with C4 and C5 olefins over Amberlyst™ 35.
R. Soto, C. Fité, E. Ramírez, R. Bringué, F. Cunill
- P109** Aerobic homocoupling of methyl benzoate with catalytic Pd nanoparticles by direct C-H functionalization.
F.J. Escobar, P. Concepción, M.J. Sabater, A. Corma
- P110** Synthesis of γ -lactones via carboesterification using copper–manganese heterogeneous catalysts.
F. Sabaté, M.J. Sabater, A. Corma
- P111** Products from Carbon Dioxide Hydrogenation by ASPEN PLUS.
W. Prachumsai, K. Simawattana, N. Yuchomyat, S. Paetaisong, W. Ruangsri, D. Saebea, S. Assabumrungrat, S. Soisuwan
- P112** Reacción de meta-diisopropilbenceno sobre zeolitas de poro grande.
M. Grande, S. Pacheco, J. Pérez Pariente, E. Sastre
- P113** Influencia del gas inerte en la síntesis de grafeno mediante el método CVD usando níquel como catalizador.
A. Romero, J.L. Valverde, S. Ordóñez-Lozoya, A. Patón-Carrero, M.P. Lavín-López

- P114** Regeneración de catalizadores CZMn/S para su uso en ciclos de reacción regeneración en la síntesis de DME.
A. Ateka, J. Ereña, M. Sánchez-Contador, P. Pérez-Urriarte, M. Díaz, I. Sierra, A.T. Aguayo, J. Bilbao
- P115** Apertura selectiva del anillo nafténico de decalina en catalizadores Pt/USY con acidez reducida y elevada dispersión metálica.
L.W.O. Soares, M.A. Arribas, S.B.C. Pergher, A. Martínez
- P116** Catalizadores basados en óxidos de Ni-Ce soportados en γ -Alúmina para la deshidrogenación oxidativa del etano a etileno.
G. Zambrano, G. Picasso, R. Sun-Kou
- P117** El papel del agua en la conversión del DME en olefinas sobre catalizadores de zeolita HZSM-5.
P. Pérez-Urriarte, A. Ateka, T. Cordero-Lanzac, A.T. Aguayo, J. Bilbao
- P118** Transformación de metanol a dimetoximetano empleando catalizadores de vanadio-fosfato de aluminio.
F. Blanco-Bonilla, S. López-Pedrajas, R. Estévez, D. Luna, F.M. Bautista
- P119** Fosfatos de aluminio modificados con pequeñas cantidades de hierro como catalizadores en la hidroxilación de benceno, en presencia de N₂O.
R. Navarro, R. Estévez, S. López-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista
- P120** Transaminases as efficient catalysts applied to selective dehalogenative processes.
M. García-Ramos, A. Cuetos, E.-M. Fischereder, A. Díaz-Rodríguez, G. Grogan, V. Gotor, W. Kroutil, I. Lavandera
- P121** Síntesis eco-eficiente de heterociclos nitrogenados catalizada por nanopartículas de cobalto soportadas en nanocarbones
M. Godino-Ojer, R.M. Martín Aranda, A., F. J. Maldonado-Hódar, E. Pérez Mayoral
- P122** Síntesis de Fischer-Tropsch empleando catalizadores basados en Fe para la producción de combustible de aviación.
C. Martos, J. Dufour, A.J. Vizcaíno, D. Martínez
- P123** Application of amine transaminase and keto reductase for 4-aminocyclohexanol synthesis
O. Sviatenko, J. González Sabín, N. Ríos Lombardía, F. Morís, M. Höhne
- P124** Catalizadores selectivos para la obtención de 2-fenil etanol: Tamaño de partícula e interacción metal soporte como factores clave en la conversión/selectividad
J.P. Holgado, A. López-Martin, A. Caballero
- P125** Hidrogenación selectiva de furfural a alcohol tetrahidro-furfurílico mediante catalizadores basados en Ru soportado sobre ZrO₂.
M. Chávez-Sifontes, M.E. Domine
- P126** Estudio de catalizadores NiMoP para el hidroprocesado de Aceite de Ciclo Ligero.
R. Palos, E. Rodríguez, A. Gutiérrez, J. Bilbao, J.M. Arandes

- P127** Valorización de clorometanos mediante hidrodecloración con catalizadores metálicos.
C. Fernández-Ruiz, S. Omar, J. Palomar, J. Bedia, A. Álvarez-Montero, J.J. Rodríguez, L.M. Gómez-Sainero
- P128** Catalizadores basados en Ti-Fe-SiO₂ para la Oxidación Selectiva de Propileno en fase gaseosa mediante O₂.
J. García-Aguilar, D. Cazorla-Amorós, Á. Berenguer-Murcia
- P129** Modelo cinético para la desactivación del catalizador Ni/La₂O₃-α-Al₂O₃ en el reformado con vapor de bio-oil.
B. Valle, A. Arandia, B. Aramburu, J. Bilbao, A.G. Gayubo
- P130** Modeling of a reactor for the reduction of CO₂ under hydrothermal conditions.
D. Roman-González, A. Moro, F. Burgos, R. Sambade, E. Pérez, A. Nieto-Márquez, A. Martín, M.D. Bermejo
- P131** Estudio cinético de la reacción de reformado seco de metano con catalizadores estructurados de Ni-Ru.
I. Reyero, V. Garcilaso, A. Álvarez, L.M. Martínez, F. Bimbela, M.Á. Centeno, L.M. Gandía
- P132** Alta actividad foto-catalítica en el UV de óxidos de cinc sintetizados por tres procedimientos diferentes: Una evaluación comparativa.
C. Jaramillo-Páez, J.A. Navío, M.C. Hidalgo, M. Macías
- P133** Actividad foto-catalítica en el visible del TiO₂ dopado con nitrógeno preparado por un procedimiento combinado Sol-Gel/Solvothermal.
J.A. Navío, M.C. Hidalgo, G. Restrepo, J.M. Marín
- P134** Acoplamiento de WO₃ con un TiO₂ pre-sintetizado con exposición preferente de la cara {001}: Efecto de la incorporación del WO₃ en la actividad foto-catalítica.
M.A. Lara, M. C. Hidalgo, J.A. Navío
- P135** Chemical and photoassisted degradation of cyanides and thiocyanates.
J.J. Viña Mediavilla, M. Quevedo-Alvaré, I. Iglesias-Sainz, J. Ayala Espina, B. Fernández Pérez, C.O. Ania
- P136** Optimización de las condiciones de síntesis para composites TiO₂-rGO aplicados a la fotodegradación de fenol en aguas
G. Luna-Sanguino, A. Tolosana-Moranchel, J. A. Casas, A. Bahamonde, M. Faraldos
- P137** Titanium local order and photocatalytic performance of N- and O-doped TiO₂ anatase.
I. Krivtsov, M. Ilkaeva, E. Salas-Colera, Z. Amghouz, J.R. García, S. Ordóñez, E. Díaz
- P138** Directed dynamic kinetic enzymatic strategy for the preparation of both enantiomers of 1,2,3,4-tetrahydro-β-carboline-1-carboxylic acid
R. Megyesi, E. Forró, F. Fülöpa
- P139** Removal of Naproxen by electrochemical oxidation with a MWCNT-GCE anode.
Y. Patiño, S. Stožek, E. Díaz, S. Ordóñez

- P140** Foto-catalizadores híbridos celulosa-TiO₂. Efecto del pre-tratamiento de disolución de la celulosa.
H. Hamad, E. Bailón-García, F.J. Maldonado-Hódar, F. Carrasco-Marín, A.F. Pérez-Cadenas
- P141** Carbon nitride assisted chemoselective C-H bond photooxidation of 2-(4-methylphenoxy) ethanol in water with O₂.
M. Ilkaeva, I. Krivtsov, S. Khainakov, R. García, E. Díaz, S. Ordóñez
- P142** Electrocatálisis de alta temperatura para producción electroquímica de H₂ a partir de alcoholes.
E. Ruiz-López, J.L. Valverde, F. Dorado, A. De Lucas-Consuegra
- P143** Improving the catalytic activity of hybrid carbon nanotube/iridium carbene complexes towards water oxidation by the introduction of sulphonate ligands.
A.M. Pérez-Mas, Z. González, J. Nieto, M.V. Jiménez, P. Álvarez, R. Menéndez
- P144** Novel graphene supported rhodium N-Heterocyclic carbene complexes as efficient water oxidation catalysts.
A.M. Pérez-Mas, B. Sánchez, L. Fernández-García, M.V. Jiménez, J. Blasco, P. Álvarez, R. Menéndez
- P145** Reformado electroquímico de alcoholes para la producción de H₂ de elevada pureza.
A.B. Calcerrada, A.R. de la Osa, E. López-Fernández, F. Dorado, J.L. Valverde, A. de Lucas-Consuegra
- P146** Hidrogenación electroquímica de cinamaldehído: Influencia de las condiciones de operación.
M.J. Torres, A.R. de La Osa, A. de Lucas Consuegra, J.L. Valverde, P. Sánchez
- P147** Asymmetric Rh-catalysed hydrogenation with C1-symmetric diphosphorus ligands.
A. Grabulosa, P. Clavero, M. Rocamora, G. Muller
- P148** Nano-esferas de óxido de titanio recubiertas con xerogel de carbón como fotocatalizadores eficientes para la eliminación de fármacos.
A. Bratovcic, E. Bailón-García, A.F. Pérez-Cadenas, F. Carrasco-Marín, F.J. Maldonado-Hódar
- P149** FOTOFUEL: Red de Excelencia para Abordar los Nuevos Desafíos en la Producción de Combustibles Solares.
V. A. de la Peña O'Shea, F. Fresno, J. L. G. Fierro, C. Gimbert-Suriñach, H. García, J. J. Vilatela, M. A. García-Aranda, F. Illas, S. Giménez, S. Malato, T. Andreu
- P150** Fotocatalizadores basados en perovskitas y TiO₂ activados con luz visible para la degradación de hexano en fase gas.
D. Sanz Carrillo, R. Mallada, J. Santamaría
- P151** Estudio de la actividad catalítica de complejos RECuL en la oxidación de ciclohexano.
A. M. Kaczmarek, T. Mortier, D. Esquivel, J. Amaro, C. Jiménez-Sanchidrián, F. J. Romero-Salguero, R. Van Deun, K. Van Hecke

- P152** Materiales híbridos orgánico-inorgánicos como catalizadores en fotosíntesis artificial
A. García-Sánchez, M. Liras, P. Reñones, M. Barawi, F. Fresno, V.A. de La Peña O'Shea
- P153** Pd(II)-Catalyzed Direct *ortho*-C–H Acylation of Aromatic Ketones by Oxidative Decarboxylation of α -Oxocarboxylic Acids.
P.-Y. Lee, P. Liang, W.-Y. Yu
- P154** Ecotoxicity assessment of the photocatalytic performance of semiconductor/nanoporous carbon photocatalysts.
V. Lourenço, R. García-González, J.B. Parra, I.M. Fonseca, A. Gomis-Berenguer, C.O. Ania
- P155** Effect of HCl concentration in the hydrothermal synthesis of TiO₂: development of different crystalline phases.
L. Cano-Casanova, A. Amorós-Pérez, M.A. Lillo-Ródenas, M.C. Román-Martínez
- P156** Estudio DRIFT-MS in situ de la transformación fotocatalítica en fase gas de mezclas etanol/H₂O sobre catalizadores Pt-Ga/TiO₂.
A.C. Sola, N. Homs, P. Ramírez de la Piscina
- P157** Nuevos avances en la producción de combustibles solares por fotosíntesis artificial.
P. Reñones, F. Fresno, L. Collado, M. Liras, A. García-Sánchez, C.G. López-Calixto, E. Alfonso, M. Barawi, R. Pérez-Ruiz, I.J. Villar-García, V.A. de la Peña O'Shea
- P158** Aplicación de pinturas autolimpiantes basadas en mezclas semiconductor/material de carbono a la fotodegradación de contaminantes ambientales.
R. García-González, M.C. Fernández de Córdoba, C.O. Ania
- P159** Spinel oxides Co_xFe_(3-x)O₄ as catalysts in the total oxidation of ethanol
Y. Hammiche-Bellal, N. Zouaoui-Mahzoul, I. Lounas, A. Benadda, R. Benrabaa, A. Auroux, L. Meddour-Boukhobza, A. Djadoun
- P160** Conversión electrocatalítica de CO₂ en productos de valor añadido sobre electrodos de cobre
J.C. Serrano-Ruiz, N. Gutiérrez-Guerra, J. A. González, A. de Lucas-Consuegra

CONFERENCIAS PLENARIAS

PLENARY CONFERENCES

Be Practical! Sustainable Homogeneous and Heterogeneous Catalysis for a Sustainable Future

Matthias Beller*

Leibniz-Institute for Catalysis at the University of Rostock, Albert-Einstein-Str. 29a, 18059 Rostock, Germany

matthias.beller@catalysis.de



Despite numerous important methodological advancements in all areas of chemistry, still most organic synthesis as well as the industrial production of chemicals can be improved. Currently, more than 80% of all products of the chemical industry are made via catalysis. In this regard, the development of new and more efficient catalysts constitutes a key factor for achieving a sustainable production of all kinds of chemicals today and in the future. Here, several major challenges will be presented in the talk; e.g. the benign reduction of carboxylic acid derivatives and the efficient utilization of waste feedstocks from industry. Furthermore, it will be shown that recently developed molecular-defined as well as nano-structured base metal catalysts enable us to perform catalytic hydrogenation and dehydrogenation processes in high yields and with unprecedented selectivity. Specific examples which demonstrate the potential of sustainable catalytic processes will also include examples from energy technology, especially hydrogen generation and storage.

References

1. X. Cui, A.-E. Surkus, K. Junge, C. Topf, J. Radnik, C. Kreyenschulte, M. Beller, *Nature Communications* 7 (2016) 11326.
2. F. Westerhaus, R. Jagadeesh, G. Wienhöfer, M.-M. Pohl, J. Radnik, A.-E. Surkus, K. Junge, H. Junge, M. Beller, *Nature Chem.* 5 (2013) 607-612.
3. M. Nielsen, E. Alberico, W. Baumann, H.-J. Drexler, H. Junge, S. Gladiali, M. Beller, *Nature* 494 (2013) 85-89.
4. C. Bornschein, S. Werkmeister, B. Wendt, H. Jiao, E. Alberico, W. Baumann, K. Junge, M. Beller *Nature Communications* 5 (2014) 4111.
5. R. V. Jagadeesh, H. Junge, M. Beller, *Nature Communications* 5 (2014) 4123.
6. A. Boddien, D. Mellmann, F. Gärtner, R. Jackstell, H. Junge, P. J. Dyson, G. Laurenczy, R. Ludwig, M. Beller, *Science* 333 (2011) 1733-1736.

Evolución, tendencias y retos en tecnologías DeNOx para motores de mezcla pobre

Juan R. González Velasco*, Beñat Pereda-Ayo, Unai De La Torre, Rubén López-Fonseca

Tecnologías Químicas para la Sostenibilidad Ambiental TQSA, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco UPV/EHU, Barrio Sarriena s/n, 48940-Leioa, Bizkaia, España

*juanra.gonzalezvelasco@ehu.es

1. Introducción: El problema

Los motores de gasolina de mezcla pobre y los motores diésel permiten una mayor economía de combustible que los estequiométricos de gasolina. Uno de los mayores retos de las aplicaciones con combustión de mezclas pobres es la reducción de los óxidos de nitrógeno (NOx, NO+NO₂) en ambientes netamente oxidantes. Aunque los últimos 20 años han sido testigos del 95% de reducciones de las emisiones de NOx, los actuales estándares Euro VI continúan exigiendo reconocer y optimizar nuevas tecnologías catalíticas para la industria del automóvil. El desarrollo y avances de estas catalíticas han estado basados, y lo seguirán estando, en la síntesis y caracterización de materiales catalíticos eficientes, la comprensión de las reacciones y sus mecanismos, y del diseño ingenieril adecuado para la operación de estos sistemas catalíticos en la aplicación para los automóviles. La conferencia pretende presentar la evolución histórica de las tecnologías desarrolladas hasta la fecha, la situación actual de los desarrollos en el mundo científico y en la aplicación real, así como los retos aún sin resolver y tendencias de solución para el futuro próximo.

2. Soluciones: Evolución histórica y estado actual

Se desarrollarán los conceptos básicos utilizados en el desarrollo de las dos tecnologías principales: almacenamiento y reducción de óxidos de nitrógeno (NSR, de “NOx storage and reduction”), y reducción catalítica selectiva (SCR, de “selective catalytic reduction”), analizándose las formulaciones catalíticas utilizadas para cada una de ellas¹, los esquemas y mecanismos de las reacciones² y los modos de operación³, así como las ventajas e inconvenientes que cada una de ellas presenta para su eficiente funcionamiento en el sector del transporte, particularmente para lograr su introducción generalizada en los vehículos utilitarios. La tecnología híbrida o combinada NSR-SCR es una alternativa que aprovecha las ventajas de las dos tecnologías que la conforman. La parte NSR del dispositivo híbrido se utiliza como generador interno de amoníaco, que sirve como agente reductor de NOx en el catalizador SCR, colocado consecutivamente tras el NSR en la parte final del dispositivo⁴. Esto anula la necesidad de aporte de agente reductor, permitiendo eliminar el depósito del mismo en el automóvil. Adecuados sistemas de control de flujos y tiempos en la operación permiten la conversión prácticamente total de los NOx con selectividad total a nitrógeno (“contaminación cero”).

La Figura 1 presenta una comparación de las eficiencias de eliminación de NOx y su selectividad hacia los compuestos posibles (N₂/NH₃/N₂O) para distintas formulaciones en sistemas simples NSR y NH₃-SCR, y en el híbrido NSR-SCR. La comparación con los resultados cuando se incluye H₂O proporciona un indicador de la resistencia hidrotérmica de las formulaciones.

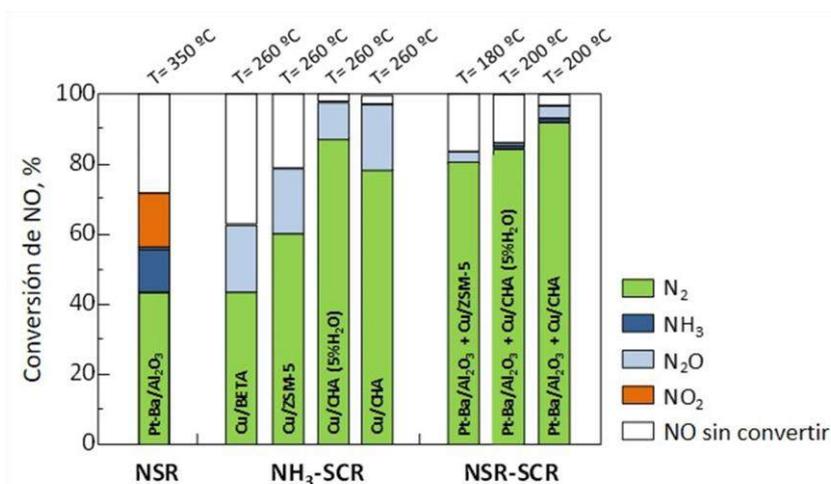


Figura 1. Comparación del comportamiento DeNOx y resistencia hidrotérmica de diferentes sistemas y catalizadores, a la temperatura más eficiente para cada uno de ellos. Alimentación: 2900 mL/min; 750 ppm NO, 6% O₂. NSR: 3% H₂ en el periodo rico. NH₃-SCR: 750 ppm NH₃; NSR-SCR: 4% H₂ en el periodo rico.

3. Futuro: Tendencias y nuevos retos

Continúan sin existir acuerdo entre las comunidades legislativa (administraciones), científica (universidades y centros de investigación) e industrial (fabricantes de catalizadores y fabricantes de automóviles) acerca de los sistemas DeNOx que deberán adoptarse como tecnología base en los automóviles utilitarios propulsados por motores diésel o de mezcla pobre para cumplir con los estándares de emisión establecidos en las normas Euro VI y siguientes. Se plantea la búsqueda de formulaciones de catalizadores más eficientes, especialmente a bajas temperaturas (~150 °C), que permitan realizar la operación en sistemas más sencillos, con menor número de dispositivos y etapas, sin necesidad de aportación externa de otros reactivos y con protocolos de operación más sencillos. Se analizarán estas perspectivas y se propondrán algunas soluciones en marcha para la solución de estos inconvenientes.

Agradecimientos

Al Ministerio de Economía y Competitividad (CTQ2012-32899) y al Gobierno Vasco (IT657-013).

Referencias

1. B. Pereda-Ayo, R. López-Fonseca, J.R. González-Velasco, *Appl. Catal. A: Gen.* 363 (2009) 73-80; B. Pereda-Ayo, D. Divakar, R. López-Fonseca, J.R. González-Velasco, *Catal. Today* 147, (2009) S244-S249; B. Pereda-Ayo, U. De-La-Torre, M. Romero-Sáez, A. Aranzabal, J.A. González-Marcos, J.R. González-Velasco, *Catal. Today* 216 (2013) 82-89; B. Pereda-Ayo, U. De-La-Torre, M.P. González-Marcos, J.R. González-Velasco, *Catal. Today* 241 (2015) 133-142; U. De-La-Torre, B. Pereda-Ayo, M. Moliner, J.R. González-Velasco, A. Corma, *Appl. Catal. B: Environ.* 187 (2016) 419-427.
2. B. Pereda-Ayo, J.R. González-Velasco, R. Burch, C. Hardacre, S. Chansai, *J. Catal.* 285 (2012) 177-186; B. Pereda-Ayo, U. De-La-Torre, M.J. Illán-Gómez, A. Bueno-López, J.R. González-Velasco, *Appl. Catal. B: Environ.* 147 (2014) 420-428; U. De-La-Torre, B. Pereda-Ayo, M.A. Gutiérrez-Ortiz, J.A. González-Marcos, J.R. González-Velasco, *Catal. Today*, en prensa, 2017. DOI: 10.1016/j.cattod.2017.04.011.
3. B. Pereda-Ayo, D. Duraiswami, J.J. Delgado, R. López-Fonseca, J.J. Calvino, S. Bernal, J.R. González-Velasco, *Appl. Catal. B: Environ.* 96 (2010) 329-337; B. Pereda-Ayo, D. Duraiswami, J.A. González-Marcos, J.R. González-Velasco, *Chem. Eng. J.* 169 (2011) 58-67.
4. J.R. González-Velasco, U. De-La-Torre, B. Pereda-Ayo, M.A. Gutiérrez-Ortiz, *The Catalyst Review* 27 (2014) 6-13; U. De-La-Torre, B. Pereda-Ayo, J.R. González-Velasco, *Chem. Eng. J.* 207 (2012) 10-17; U. De-La-Torre, B. Pereda-Ayo, J.A. González-Marcos, M.A. Gutiérrez-Ortiz, J.R. González-Velasco, *Top. Catal.* 59 (2016) 259-267.

Catalytic Routes to Fuels from C₁ and Oxygenate Molecules: C-C Bond Formation and Oxygen Removal

Enrique Iglesia

Department of Chemical Engineering, University of California at Berkeley, Berkeley, CA 94720 USA

Iglesia@berkeley.edu

This presentation brings concepts in chemical kinetics underpinned by the formalisms of transition state theory into descriptions of reactivity for catalytic processes that enable the synthesis of molecules suitable as fuels starting from C₁ and oxygenate reactants. These feedstocks represent essential molecular bridges toward future carbon-free energy platforms, but the volatility and low energy density of their constituent species require chemical transformations that form new C-C bonds and remove oxygen atoms. Specifically, the examples are chosen to illustrate recent progress in elucidating mechanisms and site requirements in surface catalysis, with emphasis on enabling concepts that address the ubiquitous reactivity and selectivity challenges in these conversion processes.

The hurdles inherent in the formation of the first C-C bond from C₁ molecules are addressed first in the context of the oxidative coupling of methane by showing how, perhaps counterintuitively, stronger H-abstractors inhibit the C₂ yield losses caused by secondary reactions. In this reaction, surface O-atoms form gaseous OH radicals from O₂ and H₂O and such radicals act as strong H-abstractors in activating C-H bonds; they do so through transition states that occur much earlier along the reaction coordinate than H-abstraction by oxide surfaces, thus rendering activation rates much less sensitive to the weaker C-H bonds in the larger alkane products than in the CH₄ reactants. As a result, the presence of H₂O in CH₄-O₂ reactant streams minimizes the ubiquitous yield losses caused by subsequent reactions of the primary C₂ products.

Another example of C-C bond formation from C₁ molecules is the carbonylation of dimethyl ether (DME), which forms methyl acetate on protons residing within inorganic voids that preferentially stabilize the kinetically-relevant transition state through effective van der Waals contacts, which compensate for the unreactive nature of the weak CO nucleophile. Such contacts are achieved in the proton forms of MOR and FER zeolites, which contain channels and pockets composed of eight-membered rings. Carbonylation turnovers selectively form a single C-C bond (>99% selectivity); they require, however, the anhydrous environment made possible by the use of DME (instead of methanol) as the methylating reactant. Methyl acetate can be hydrolyzed to acetic acid or, in the context of routes to fuels, converted to ethanol via hydrogenolysis and to ethene via subsequent dehydration, thus forming C₂ molecules that can form additional C-C bonds via alkene oligomerization or methylation of alkanols, as discussed next.

The formation of new C-C bonds from ethene molecules derived from C₁ precursors via oxidative coupling or carbonylation strategies requires subsequent oligomerization reactions, typically catalyzed by acidic protons or metal cations. On solid acids, ethene reactions involve steps mediated by carbenium ions with significant primary character, thus requiring reaction conditions that favor β-scission and further growth of the oligomers formed. Metal centers, and specifically Ni²⁺ species exchanged onto porous supports, are significantly more active; Ni-based catalysts operate at temperatures that minimize secondary reactions, but their rapid deactivation limits their use in practice. Solvation effects, in this case by intrapore liquids instead of inorganic hosts, are again evident during dimerization reactions at sub-ambient temperatures as ethene forms an extended liquid phase via capillary condensation within the small and uniform channels in MCM-41, where isolated Ni²⁺ active sites reside. Such a dense intrapore phase stabilizes the transition states for C-C bond formation and preferentially those that mediate the desorption of dimer products. In this manner, intrapore liquids enable unprecedented site stability, turnover rates, and 1-butene selectivities, as well as Ni site reactivities previously attainable only on organometallic catalysts that require stoichiometric activators, as well as complex regeneration protocols to prevent structural degradation of their requisite organic ligands.

In contrast with the tight host-guest arrangements required for carbonylation of DME-derived methyl groups, DME homologation occurs on acids with very diverse strengths and void structures to selectively form C₄ and C₇ isoalkanes with specific backbones (isobutane, 2,2,3 trimethylbutane). Such reactions occur via the precise addition of methyls (at locations dictated by the stability of organic cations) and the desorption of alkoxides as alkanes via hydride transfer, a step that requires large-pore zeolites or mesoporous acids to accommodate its bulky transition state. This distinct isoalkane selectivity reflects methylation and hydride transfer rates that depend on the respective stabilities of their cationic transition states; as a result, the specific isoalkanes formed provide a unique window into the dynamics of carbenium-ion rearrangements. The modest temperatures required for these reactions (400-500 K) avoid subsequent isomerization and β -scission steps, which would have disturbed the skeletons formed in methylation events. Such mechanistic inferences indicated that the hydride transfer steps that desorb chains should be reversed when alkanes are used as co-reactants with DME (or methanol). Indeed, DME-derived C₁ groups were selectively added to isobutane and n-butane to form products similar to those formed from DME, demonstrating that methylative homologation of alkanes, a previously unreported reaction, occurs on solid acids at modest temperatures and with remarkable specificity for certain skeletal isomers.

Solvation effects, in a different context but also conferred by a dense phase, are relevant for the reactivity of metal surfaces when reaction conditions required for practical rates lead to nearly saturated surfaces. In the context of reactions of C₁ molecules, such effects are most evident and consequential for the Fischer-Tropsch synthesis, which forms large hydrocarbons via the polymerization of C₁ surface monomers derived from CO-H₂ reactants. The prevalence of dense CO adlayers, which act here as a highly non-ideal solvating environment, leads (i) to facile C-O bond cleavage mediated by preceding reactions with coadsorbed hydrogen, instead occurring through direct CO dissociation onto vacant sites, a step with a prohibitive activation barrier; (ii) to the formation of monomers precisely next to growing chains, which locally disrupt the dense CO adlayers and increasing growth rates by circumventing monomer diffusion; and (iii) to the enhancement of monomer formation rates through repulsive interactions within dense adlayers, which preferentially destabilize bound CO reactants over the kinetically-relevant transition states. These solvation effects by dense adlayers allow these reactions to occur with rates and selectivities that would be impractical on sparsely covered surfaces.

Aldol condensation of carbonyl compounds and ketonization of carboxylic acids form new C-C bonds and also remove O-atoms. Both reactions are mediated by similar elementary steps and occur on acid-base site pairs on TiO₂ and ZrO₂ catalysts. Condensations are limited by α -H abstraction to form enolates through concerted interactions with acid-base pairs that remain essentially bare during catalysis. Ketonization involves C-C bond formation between hydroxy-enolates and monodentate carboxylates on site pairs nearly saturated with carboxylates. Both reactions become practical through bifunctional strategies, in which H₂ and a Cu function scavenge unreactive intermediates, prevent sequential reactions and concomitant deactivation, and remove thermodynamic bottlenecks. Alkanal-alkene Prins condensation on solid acids occurs concurrently with alkene dimerization and form molecules with new C-C bonds as skeletal isomers unattainable by other routes. Their respective transition states are of similar size, leading to selectivities that cannot sense the presence or solvating effects of a confining host structure. Prins condensation reactions benefit, however, from weaker acid sites, because their transition states are less charged than those for oligomerization, thus rendering Prins condensation rates less sensitive than oligomerization to conjugate anions that become increasingly unstable as acids weaken.

Acknowledgments

The author acknowledges the technical contributions of Iker Agirrezabal-Telleria, John Ahn, Aditya Bhan, Patricia Cheung, David Hibbitts, Jianwei Liu, Matthew Neurock, Dante Simonetti, Kazuhiro Takanebe, and Shuai Wang and the financial support from BP p.l.c., the U.S. Department of Energy, the Marie Skłodowska Curie Fellowship Program, and the Vermeulen Chair Endowment.

Heterogeneous catalysis at meso scale

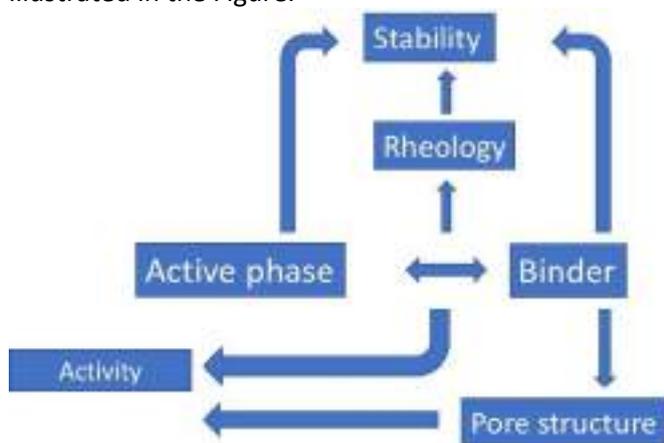
Dmitry Yu. Murzin*

Åbo Akademi University, Åbo/Turku, Finland

**Corresponding author: dmurzin@abo.fi*

Diversity of heterogeneous catalysis as a discipline spanning many scales resulted in less attention to the meso-scale. An important issue in catalysis research is, however, preparation of shaped bodies in a systematic way unraveling the scientific basis of such preparation. Presence of binders in shaped catalysts, for example, could influence reactions on bifunctional catalysts [1]. For catalytic bifunctional systems, the average distance between the two kinds of active centers, i.e., the acid (or base for other cases when basicity is required) and metal (or hydrogenation/dehydrogenation) sites, should be carefully designed. If this distance is large enough mass transfer effects between both types of active sites become rate-controlling the overall catalytic reaction, which is usually undesired. Too close proximity of the sites might lead to unwanted interactions. In the lecture, active site proximity will be discussed providing examples from hydrocracking and oxidation reactions.

Understanding the intimacy in bifunctional catalysis should be related to catalyst shaping and extrusion allowing flexibility in terms of depositing metals and controlling their size and distribution. The key parameters in optimizing the shaped catalyst body include type of support (zeolites, sulfated zirconia, etc), their texture, presence of the active metal, nature of additives, content of the liquid, particle size distribution, temperature of extrusion and paste ageing. Few aspects relating activity and mechanical properties are illustrated in the Figure.



Suspensions of sulfated zirconia together with a binder for instance display a complex rheological behavior, which will be discussed in more detail [2].

Catalytic behavior at the mesoscopic length is also related to the reactor type. Structured reactors, containing ceramic and metallic foams, exhibit favorable properties with respect to catalytic performance and hydrodynamics. In this lecture fabrication of macro-porous alumina foams [3] with high interconnected porosity will be addressed. Experimental data for manufacturing of ceramic foams via the replica technique will be presented along with catalytic data in some model hydrogenation reactions.

References

1. D.Yu. Murzin, On spatial control in heterogeneous multifunctional catalysts, *Catal. Lett.* 143 (2017) 613-621.
2. S.Yu. Devyatkov, A.A. Zinnurova, A. Aho, D. Kronlund, J. Peltonen, N. V. Kuzichkin, N.V. Lisitsyn, D.Yu. Murzin, Shaping of sulphated zirconia catalysts by extrusion: understanding the role of binders, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 6595–6606.
3. E. Behraves, L. Hupa, T. Salmi, D.Yu. Murzin, Alumina ceramic foams as catalyst support, *Catal. Special Period. Rep., Royal Soc. Chem.*, 28 (2016) 28-50.

CONFERENCIAS KEYNOTE

KEYNOTE CONFERENCES

Electrochemical promotion of catalysis in H₂ production reactions

J. González-Cobos^{a,*}, A. de Lucas-Consuegra^a, J.L. Valverde^a

^aDepartment of Chemical Engineering, School of Chemical Sciences and Technologies, University of Castilla-La Mancha, Ave. Camilo José Cela 12, 13005 Ciudad Real (Spain)

*Current affiliation: Institute of Chemical Research of Catalonia, Ave. Paisos Catalans 16, 43007 Tarragona (Spain),
E-mail address: jcobos@icq.es

1. Introduction

The catalysts employed in H₂ production reactions from methane, methanol and other carbon feedstocks are generally based on Cu or Groups 8-10 metals. In order to increase the activity, selectivity and stability of these catalysts, they are typically supported on metal oxides such as ZnO or Al₂O₃ and doped with certain alkali or alkaline earth oxides, hydroxides or molten salts.¹ This thesis aims at the study of the activation of catalysts for H₂ production from methanol via electrochemical promotion of catalysis (EPOC), which has shown important advantages over the conventional chemical doping methods. As schematized in Figure 1, the EPOC technique consists of the electrochemical pumping of promoter ions (by applying a current of few microamperes) to a catalyst film from a catalytic support which is a solid electrolyte (e.g. K⁺-conductor).²

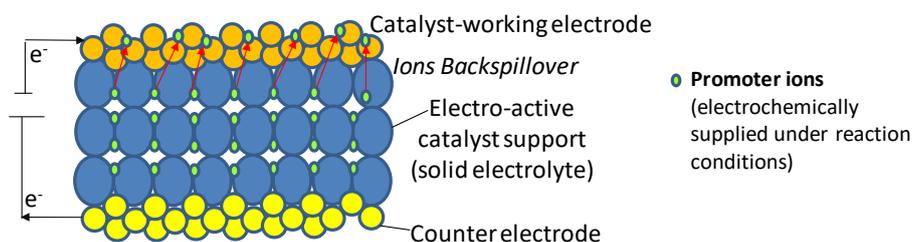


Figure 1. Scheme of the electrochemical cell used in electrochemical promotion studies.

In contrast to classical chemical promotion, electrochemical promotion allows in-situ doping the catalysts under working reaction conditions. In this way it has been possible to electrochemically control the promoter coverage on the catalysts employed in this work and to enhance in-situ the catalytic performance for H₂ production. The possibility of applying the EPOC to store the obtained H₂ has also been investigated.

2. Experimental

The electrochemical promotion has been studied under methanol steam reforming and partial oxidation reaction conditions by using alkaline conductors (K-βAl₂O₃) and catalyst films based on Pt, Cu or Ni. Different catalyst films have been developed by physical vapour deposition techniques in collaboration with Materials Science Institute of Madrid, University of Lorraine and Materials Science Institute of Sevilla.

3. Results and discussion

One of the main achievements has been to in-situ optimize the amount of potassium on the catalyst surface and, subsequently, its activity and selectivity in the course of the catalytic reactions. For instance Figure 2 shows how the decrease in the applied potential and, hence, the electrochemical supply of K⁺ promoter ions to a Pt catalyst led to an increase in both methanol overall conversion and H₂ selectivity.³

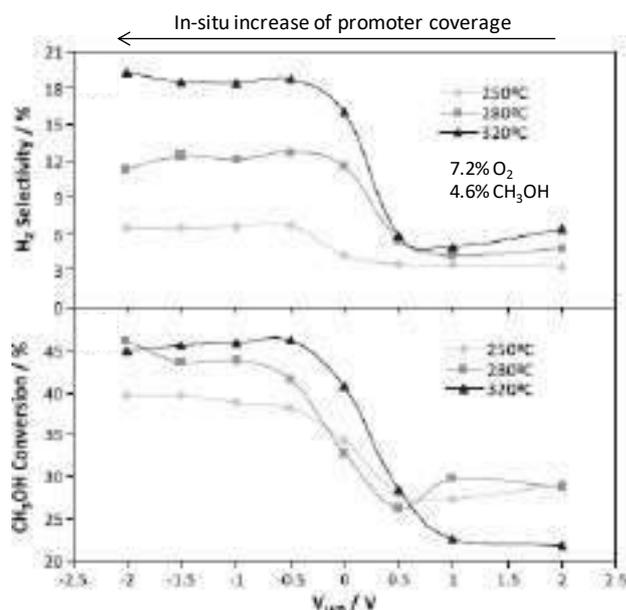


Figure 2. Effect of the applied potential (V_{WR}) on the steady-state variation of H_2 selectivity and CH_3OH conversion on a $Pt/K-\beta Al_2O_3$ catalyst under methanol partial oxidation conditions.

Other potassium-derived promotional effects have also been investigated on different catalysts, such as the simultaneous production enhancement of value-added compounds, e.g. formaldehyde or methyl formate, the formation of surface potassium carbonates and the attenuation of catalyst deactivation by carbon deposition via in-situ water activation. The possibility of storing and releasing the hydrogen obtained from methanol in a controlled way via electrochemistry has also been studied. Very encouraging H_2 storage capacities have been obtained with nanocolumnar Ni catalyst films prepared by oblique-angle physical vapour deposition, as compared with those obtained by conventional storage procedures. This electrocatalytic system for controlled H_2 storage/release uses a humidified methanol stream as unique raw material and does not require any change in temperature or pressure conditions to operate.⁴ The obtained catalytic results have been supported by different surface analysis techniques such as SEM, FTIR and XPS.

4. Conclusions

The electrochemical promotion has shown to be a useful tool for in-situ optimizing the promoter coverage on catalyst films and enhancing the catalytic activity and selectivity in H_2 production catalytic reactions. The proposed electrocatalytic system also shows a promising hydrogen storage performance operating in a controlled and reversible way by only varying the applied current or potential.

References

1. M. Kusche, F. Enzenberger, S. Bajus, H. Niedermeyer, A. Bösmann, A. Kaftan, M. Laurin, J. Libuda, P. Wasserscheid, *Angew. Chem., Int. Ed.* 52 (2013) 5028-5032.
2. P. Vernoux, L. Lizarraga, M.N. Tsampas, F.M. Sapountzi, A. de Lucas-Consuegra, J.-L. Valverde, S. Souentie, C.G. Vayenas, D. Tsiplakides, S. Balomenou, E.A. Baranova, *Chem. Rev.* 113 (2013) 8192-8260.
3. A. de Lucas-Consuegra, J. González-Cobos, Y. García-Rodríguez, A. Mosquera, J.L. Endrino, J.L. Valverde, *J. Catal.* 293 (2012) 149-157.
4. J. González-Cobos, V.J. Rico, A.R. González-Elipse, J.L. Valverde, A. de Lucas-Consuegra, *ACS Catal.* 6 (2016) 1942-1951.

SÍNTESIS DE NUEVOS TAMICES MOLECULARES CON DIÁMETRO DE PORO VARIABLE Y APLICACIONES CATALÍTICAS

Raquel Martínez-Franco^{a,b,*}, Manuel Moliner^a, Avelino Corma^a

^a Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Valencia, España, ^b IFP Energies Nouvelles, Lyon, Francia

*raquel.martinez-franco@ifpen.fr; ramarfra@posgrado.upv.es

1. Introducción

A lo largo de mi Tesis Doctoral, nos hemos centrado en el diseño de distintos materiales microporosos (zeolitas, zeotipos) con la topología de red y composiciones químicas adecuadas, para su posterior aplicación como catalizadores de interés industrial y medioambiental.

Los tres objetivos principales propuestos son los siguientes:

1- Diseño de materiales zeolíticos de poro pequeño conteniendo átomos de cobre en su interior, para su aplicación como catalizadores activos y estables en la reacción de reducción catalítica selectiva (RCS) de los óxidos de nitrógeno (NO_x) con amoníaco.

2- Preparación de catalizadores eficientes para el proceso químico de transformación de metanol a olefinas (MTO).

3- Síntesis de catalizadores zeolíticos con poros de tamaño extra-grande (mayores de 7 Å), que permitan la reactividad y formación de moléculas voluminosas a lo largo de sus poros.

2. Experimental

Para la síntesis de materiales zeolíticos de poro pequeño con grandes cavidades en su estructura, y con unas propiedades físico-químicas adecuadas para su uso en determinadas aplicaciones industriales (RCS de NO_x y MTO) se han seguido las siguientes metodologías: 1) se ha empleado la combinación de complejos metálicos junto con agentes directores de estructura orgánicos (ADEOs) específicos, permitiendo la preparación directa en una sola etapa de materiales zeolíticos de poro pequeño con centros activos metálicos en su interior ^[1]; 2) se han empleado cationes aromáticos voluminosos y rígidos para dirigir la cristalización de zeotipos de poro pequeño con grandes cavidades, mediante la formación de dímeros solubles auto-ensamblados a través de interacciones π-π ^[2]. Finalmente, con el objetivo de sintetizar materiales zeolíticos de tamaño de poro extra-grande, se han empleado por primera vez esponjas de protones voluminosas como ADEOs ^[3].

3. Resultados y discusión

A continuación, se enumeran los resultados más relevantes obtenidos para cada uno de los objetivos propuestos:

1) A través de la combinación de complejos metálicos junto con ADEOs específicos, se han obtenido diferentes catalizadores de poro pequeño con grandes cavidades [Cu-SSZ-13, Cu-SAPO-34 y Cu-SAPO-18] ^[1], los cuales, no sólo exhiben una excelente actividad catalítica para transformar el NO_x (ver **Figura 1A**), sino que también presentan una gran estabilidad hidrotérmica cuando se tratan en condiciones particularmente severas (T > 700°C en presencia de vapor) ^[1] (ver **Figura 1B**).

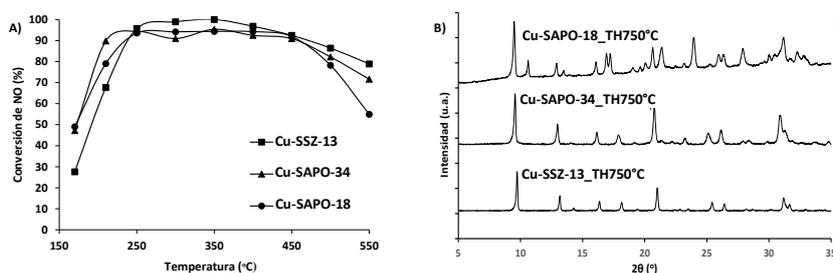


Figura 1. A) Actividad catalítica para la RCS de NOx. **B)** Patrones de DRX (TH 750°C)

2) El uso de amonios aromáticos voluminosos y rígidos como ADEOs ha permitido sintetizar dos nuevos materiales de naturaleza zeolítica con poros pequeños y grandes cavidades, tales como la STA-6 y la SAPO-42^[2] (ver **Figura 2**). Dichas moléculas pueden auto-ensamblarse en el gel de síntesis formando dímeros voluminosos a través de interacciones π - π , permitiendo no sólo estabilizar la presencia de grandes cavidades en la estructura cristalina, sino también la distribución y posicionamiento de los centros activos.

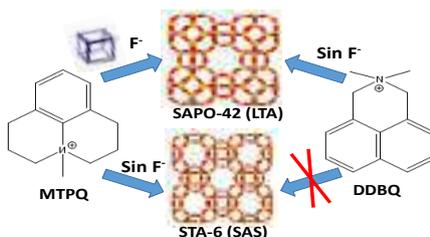


Figura 2. ADEOs empleadas para la síntesis de los zeotipos STA-6 y SAPO-42

3) Finalmente, el uso de esponjas de protones voluminosas (ver **Figura 3A**) ha permitido sintetizar un nuevo material zeolítico, el silicoaluminofosfato ITQ-51^[3]. Dicho material presenta poros de tamaño extra-grande con un sistema de canales monodireccional con aperturas de ~ 10 Å (ver **Figura 3B**). Además, la zeolita ITQ-51 presenta una excelente estabilidad hidrotérmica tras ser tratado a elevadas temperaturas (ver **Figura 3C**).

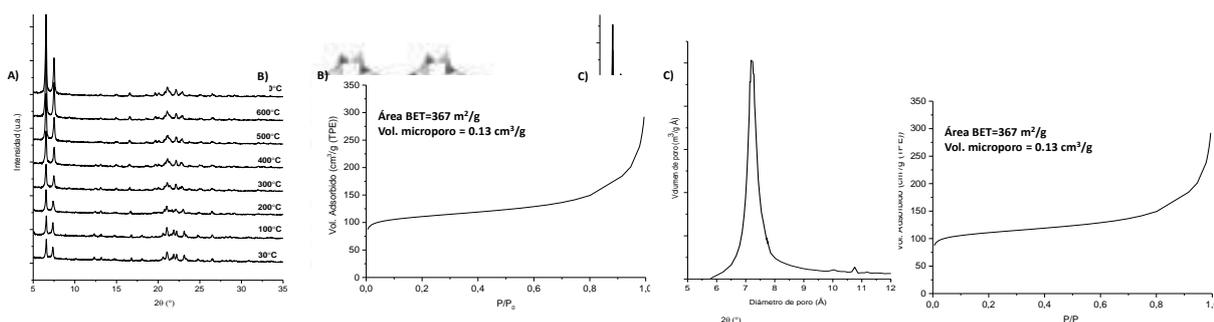


Figura 3. A) Esponja de protones propuesta como ADEO. **B)** Estructura de la zeolita ITQ-51. **C)** Patrones de DRX de la ITQ-51 a diferentes temperaturas

4. Conclusiones

La combinación de complejos metálicos junto con ADEOs específicos permite llevar a cabo no solo un procedimiento de preparación más eficiente desde un punto de vista económico, sino también obtener materiales más estables hidrotérmicamente, haciendo que sean de gran interés para su aplicación a escala industrial.

El uso de dímeros solubles auto-ensamblados como ADEOs permite estabilizar las grandes cavidades presentes en los zeotipos STA-6 y SAPO-42, y además posicionar preferente los centros activos en las cavidades. Este posicionamiento preferente de los centros activos, permite controlar sus propiedades ácidas como catalizador.

Las esponjas de protones dirigen la síntesis de un nuevo zeotipo, ITQ-51, el cual contiene poros de tamaño extra-grande formado por un sistema de canales monodireccionales de 16 miembros. Dicho material presenta una excelente estabilidad tras ser tratado a elevadas temperaturas.

Referencias

1. *Appl. Catal. B*, 2012, 134, 6473; *ChemCatChem*, 2013, 5, 3316; *J. Catal.*, 2014, 314, 73 ; *J. Catal.*, 2014, 319, 36; WO2013159828; WO2014090698; WO2015185781.
2. *Chem. Mater*, 2014, 26, 4346; *Chem. Mater*, 2015, 27, 2981; *Catal. Sci. Tech.*, 2016, 6, 2796; P201530123.
3. *PNAS*, 2013, 110, 3749; *Proc. Royal Soc. A*, 2014, 470, 2166; *Phil. Trans. A.*, 2016, 374, 2061; WO2014122344.

COMUNICACIONES ORALES

ORAL COMMUNICATIONS

Influencia del área superficial de TiO₂-anatasa sobre el efecto SMSI en catalizadores Ru-Co/TiO₂ y sus implicaciones en la síntesis de Fischer-Tropsch

Francine Bertella^{a,b}, Patricia Concepción^a, Agustín Martínez^{a,*}

^a Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València - Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, España

^b Fundación CAPES, Ministerio de Educación de Brasil, 70040-020 Brasília-DF, Brasil

*Autor principal: amart@itq.upv.es

1. Introducción

El proceso de síntesis de Fischer-Tropsch (SFT) permite obtener combustible diesel de alta calidad, entre otros productos de interés, a partir de fuentes alternativas al petróleo (gas natural, carbón o biomasa) *vía* gas de síntesis (CO+H₂) empleando catalizadores de cobalto soportados, típicamente sobre SiO₂, Al₂O₃ o TiO₂¹. Debido al carácter parcialmente reducible del TiO₂, los catalizadores Co/TiO₂ son susceptibles de presentar el conocido efecto SMSI (*strong metal-support interaction*) mediante el cual especies de TiO_x parcialmente reducidas formadas durante la etapa de reducción en H₂ migran y decoran parte de la superficie de las nanopartículas metálicas soportadas inhibiendo su capacidad de quimisorción de H₂ y CO. A pesar de su relevancia, existen pocos estudios sobre la influencia del efecto SMSI y sus consecuencias en la reacción de SFT en catalizadores Co/TiO₂. En este sentido, en un trabajo reciente de nuestro grupo se puso de manifiesto la mayor extensión del efecto SMSI en catalizadores de Co (promovido con Ru para facilitar su reducción) soportados sobre la fase anatasa de TiO₂ en relación a los soportados sobre rutilo, así como la reversibilidad parcial del fenómeno SMSI durante la reacción de SFT². Por otra parte, algunos autores observaron una influencia del área específica del TiO₂ en sistemas Ru/TiO₂ en el efecto SMSI y en su actividad para metanación³. Teniendo en cuenta estos precedentes, en el presente trabajo se ha estudiado la influencia del área de TiO₂ (100% anatasa) en la extensión del efecto SMSI en catalizadores Ru-Co/TiO₂ y en su comportamiento catalítico en la SFT.

2. Experimental

Se sintetizaron tres TiO₂ (100% anatasa) mediante un método hidrotermal en presencia de ácido acético usando *n*-butóxido de Ti como precursor. El área se varió en el rango de 53 a 148 m²/g modificando tanto las condiciones del tratamiento hidrotermal (temperatura, concentración de ácido acético) como la temperatura de calcinación. Los soportes se impregnaron a volumen de poro con disoluciones acuosas de los correspondientes nitratos para obtener un contenido nominal de Co y Ru de 10 y 0.5 % en peso, respectivamente, y se calcinaron a 300°C/3h. Los materiales se caracterizaron mediante ICP-OES, DRX, adsorción de N₂, H₂-TPR, microscopia electrónica (FESEM, STEM), quimisorción de H₂ e IR-CO y se evaluaron en la SFT a 220°C, 20 bar y relación molar H₂/CO= 2 previa reducción en H₂ a 400°C/10h.

3. Resultados y discusión

Todos los catalizadores presentaron composiciones (11±1% Co) y Ru (0.3±0.1% Ru) similares y próximas a las nominales. En la Tabla 1 se resumen las propiedades más relevantes para los catalizadores soportados

en TiO₂-anatasa de área específica alta (Ti-A: 148 m²/g), media (Ti-M: 117m²/g) y baja (Ti-B: 53 m²/g). Los valores de área BET y VPT de los catalizadores normalizados por masa de TiO₂ indicaron la ausencia de un bloqueo significativo de poros por las fases metálicas soportadas. Por otra parte, los grados de reducción de Co alcanzados tras reducción en H₂ a 400°C fueron muy elevados y semejantes en los tres catalizadores (89±2%), debido a la presencia del promotor de reducción Ru. Los catalizadores mostraron una disminución de la capacidad de quimisorción de H₂ al aumentar el área BET del soporte TiO₂. Esta tendencia es indicativa de un incremento en la extensión del efecto SMSI con el aumento de área del soporte, traduciéndose en un mayor tamaño medio “aparente” de las partículas de Co⁰ (Tabla 1). De hecho, los valores de d(Co⁰) derivados de la observación directa por TEM de los catalizadores reducidos son aprox. 4-7 veces inferiores (7-9 nm) a los calculados a partir de los datos de quimisorción de H₂ (34-48 nm). Experimentos de IR-CO en catalizadores reducidos también mostraron una menor concentración de centros de Co⁰ superficiales totales pero mayor de especies Co⁰-TiO_x (banda IR a 2014 cm⁻¹) en Ru-Co/Ti-A, confirmando un aumento en la extensión del efecto SMSI con el área del soporte TiO₂. Como consecuencia, los catalizadores mostraron una disminución progresiva de actividad (CTY) en el estado *pseudo*-estacionario al aumentar el área del TiO₂ (Fig. 1), aunque no se apreciaron diferencias significativas en el TOF inicial (10±1·10⁻² s⁻¹). Por otro lado, la selectividad a la fracción de hidrocarburos de interés C₅₊ (Fig. 1) también fue notablemente inferior para el catalizador de mayor área Ru-Co/Ti-A (57% frente a 74% para los soportados en Ti-B y Ti-M).

Tabla 1. Propiedades físico-químicas de los catalizadores Ru-Co/TiO₂.

Catalizador	Área BET (m ² /g)	VPT ^a (cm ³ /g)	Quimi-H ₂ ^b (μmol/g)	d(Co ⁰) ^c (nm)	
				Quimi-H ₂	TEM
Ru-Co/Ti-A	113	0.20	17.6	48.2	7.2
Ru-Co/Ti-M	99	0.21	21.2	39.5	7.4
Ru-Co/Ti-B	45	0.11	24.5	33.7	9.1

^a Volumen de poros total; ^b Datos de quimisorción de H₂; ^c diámetro medio de partícula de Co⁰ determinado a partir de quimisorción de H₂ y TEM.

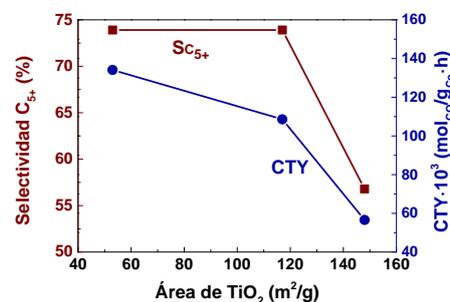


Figura 1. Actividad (cobalt-time-yield, CTY) y selectividad a C₅₊ a X_{CO}~10% de los catalizadores Ru-Co/TiO₂ en función del área del soporte.

4. Conclusiones

Este estudio muestra que, a diferencia de las tendencias generales observadas para otros soportes como SiO₂ y Al₂O₃, en el caso de catalizadores de Co soportados en TiO₂ un aumento en el área del soporte tiene, para tamaños de NP de Co⁰ similares, un efecto negativo tanto en la actividad o CTY (sin afectar al TOF inicial) como en la selectividad a C₅₊ como consecuencia, fundamentalmente, de la mayor extensión del efecto SMSI.

Se agradece la financiación por el MINECO de España a través de los proyectos Severo Ochoa (SEV-2012-0267) y ENE2014-5761-R. F.B. agradece a CAPES (Brasil) la concesión de una beca pre-doctoral mediante el Programa Ciencia Sin Fronteras (13705/13-0).

Referencias

1. A.Y. Khodakov, W. Chu, P. Fongarland, Chem. Rev. 107 (2007) 1692–1744.
2. F. Bertella, P. Concepción, A. Martínez, Catal. Today (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2016.08.008>.
3. A.M. Abdel-Mageed, D. Widmann, S.E. Olesen, I. Chorkendorff, J. Biskupek, R.J. Behm, ACS Catal. 5 (2015) 6753–6763.

DFT study of nitrostyrene hydrogenation on Ni nanoparticles

Reisel Millán Cabrera,^{a,*} 2^o Mercedes Boronat Zaragoza,^a Avelino Corma^a

^aInstitute of Chemical Technology, Valencia, Spain

*Corresponding author: reimilca@itq.upv.es

1. Introduction

The industrial production of chemical compounds such as pharmaceuticals, agrochemicals and polymers often use aniline derivatives as starting material. The synthesis of aniline derivatives is carried out mainly through the catalytic hydrogenation of nitroaromatic compounds, using commercial catalysts based on Pd, Pt, Ru or Ni¹⁻². The great challenge of this reaction is the selective reduction of the nitro group in substituted nitroaromatics, that is, other reducible functional groups present in the molecule must remain unaffected. Au nanoparticles supported on TiO₂ have been reported^{3,4} to show great selectivity in the nitro reduction of nitroarenes due to the preferred adsorption through the nitro group on the support. And a similar effect has been proposed to explain the catalytic performance of Co₃O₄ and Fe₂O₃ particles^{5,6} surrounded by a nitrogen-doped carbon layer. However, in most cases the complete reaction mechanism is not known, and therefore the possibility to develop unexpensive, stable and selective pure metallic catalysts is still open. With this aim we present a fundamental study of the hydrogenation of nitrostyrene on Ni using H₂ as reducing agent at different coverages.

2. Experimental

Periodic density functional calculations were performed using the Perdew-Wang (PW91) exchange-correlation functional within the generalized gradient approach (GGA) as implemented in the VASP code. The valence density was expanded in a plane wave basis set with a kinetic energy cutoff of 450 eV. The bulk structure of Ni is face centered cubic, with an optimized lattice constant $a=3.523$ Å. A supercell consisting of 5 layers oriented along the 111 plane was used in to model the catalyst surface. The two upmost layers were allowed to relax while the rest were kept fixed at their bulk positions. The vacuum was set to 10 Å to avoid interactions with periodic slabs. Three supercell slab sizes (2x2, 3x3 and 4x4) were used to model H₂ dissociation at different hydrogen coverages, and a 4x6 supercell slab was used to study the complete mechanism of hydrogenation of both nitrobenzene and styrene.

3. Results and discussion

We first studied the adsorption and dissociation of molecular H₂ on different sites on the Ni(111) surface. The H₂ molecule only physisorbs on-top position, and then dissociates with a very low activation barrier (1.84 kcal/mol). After dissociation, the hydrogen atoms occupy hollow positions on the catalyst surface. Hydrogen adsorption is favorable up to a coverage of 1. Figure 1 a) and b) shows the two adsorption geometries considered for nitrostyrene: parallel and perpendicular to the metal surface. When nitrostyrene adsorbs parallel both the C=C and nitro groups are interacting with the surface, so that both groups are susceptible to be hydrogenated and hence the selectivity should be low. However, when it adsorbs perpendicular only the nitro group should be hydrogenated in a selective process.

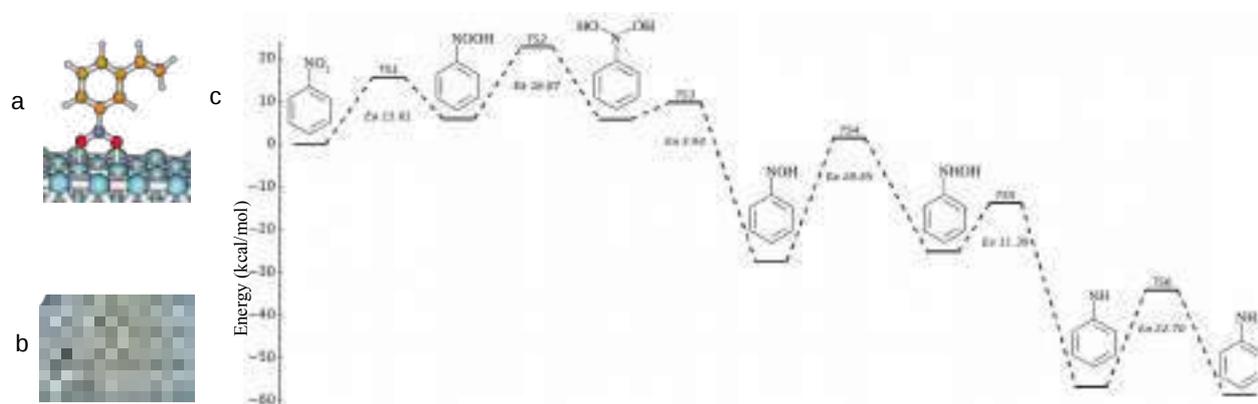


Figure 1. a) and b) vertical and parallel adsorption of nitrostyrene on Ni surface. c) Energy profile of the hydrogenation of the nitro group in nitrobenzene.

We considered both adsorption modes for the elucidation of the mechanism, and used nitrobenzene and styrene molecules to that purpose. The energy profile corresponding to the most energetically favorable pathway obtained for the hydrogenation of the nitro group is shown in fig1 c together with the reaction intermediates involved. The ethylene route, not shown, involves only two steps, and the activation energy of the rate-determining step is lower than that on the nitro route. Therefore, the reduction of ethylene is faster, again suggesting a low selectivity toward the nitro reduction unless the C=C bond is maintained far from the catalyst surface. In this sense, increasing hydrogen coverage on the catalyst surface produces a change in the preferred adsorption geometry from parallel to perpendicular, because nitrostyrene is not able to displace the adsorbed hydrogen atoms to interact parallel to the surface.

4. Conclusions

Hydrogen adsorption and dissociation on Ni(111) surface involves a very low activation barrier and is energetically favorable up to a coverage of 1. On a clean Ni Surface, the preferred adsorption geometry of nitrobenzene, styrene and nitrostyrene is horizontal, with strong metal-molecule bonding through both the aromatic ring and the C=C and/or nitro groups. However, H₂ adsorption and dissociation is very exothermic and competes with nitrostyrene, compelling it to adsorb mainly with a vertical geometry in which metal-molecule interaction only occurs through the nitro group.

References

1. A.M. Tafesh, J. Weiguny, Chem. Rev. 96 (1996) 2035.
2. H.-U. Blaser, H. Steiner, M. Studer, ChemCatChem 1 (2009) 210.
3. A. Corma, P. Serna, Science 313 (2006) 332.
4. M. Boronat, P. Concepción, A. Corma, S. González, F. Illas, P. Serna, J. Am. Chem. Soc. 129 (2007) 16230.
5. F. A. Westerhaus, R. J. Jagadeesh, G. Wienhöfer, M. M. Pohl, J. Radnik, A. E. Surkus, J. Rabeah, K. Junge, H. Junge, M. Nielsen, A. Brückner, M. Beller, Nat. Chem. 5 (2013) 537.
6. R. J. Jagadeesh, A. E. Surkus, H. Junge, M. M. Pohl, J. Radnik, J. Rabeah, H. Huan, V. Schünemann, A. Brückner, M. Beller, Science 342 (2013) 1073.

The confinement of nickel particles the mesoporous channels of SBA-15 yields an extremely stable catalyst for reforming of methane

A. Rodriguez-Gomez, R. Pereñiguez, J. P. Holgado, A. Caballero*

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (CSIC-University of Seville) and Departamento de Quimica Inorganica, Av. Americo Vespucio, 49, Sevilla, 41092, Spain

*Corresponding author: caballero@us.es

1. Introduction

Heterogeneous supported nickel catalysts is the main catalytic system for the industrial steam reforming of hydrocarbons (mainly using methane, SRM).¹ Alternatively, the dry reforming of methane (DRM) reaction has been extensively studied in the last years, especially after the recent and fast development of new gas natural extraction methodologies.² The use of mesoporous supports has been proposed as good alternative for the improvement of catalytic performance. SBA-15 has a high internal area, consisting on hexagonal pores with a mean diameter from 5 nm and framework walls of about 3-6 nm, presenting a remarkable hydrothermal and mechanical stability, which make it suitable for the process.³

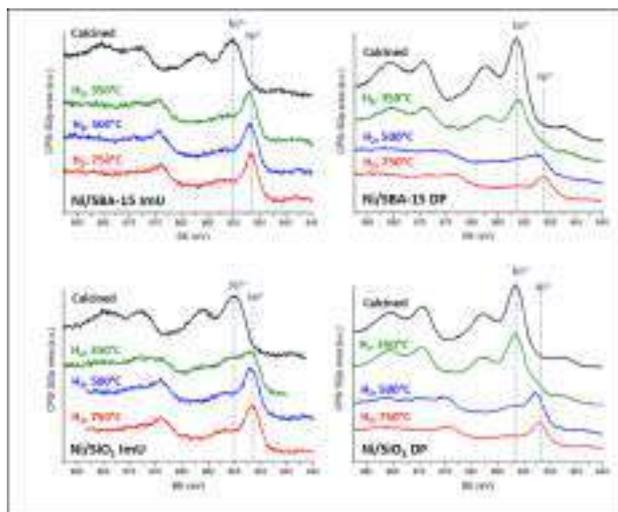
In this contribution we have studied four nickel catalysts supported on two different mesoporous solids: a high surface area SiO₂ and a SBA-15 solid. In both cases, we have used two different preparation methodologies: an impregnation procedure (Ni/SiO₂-ImU and Ni/SBA-15-ImU samples); and a deposition-precipitation method (Ni/SiO₂-DP and Ni/SBA-15-DP samples). In this way, we have managed to get systems with nickel particles located on the outer surface of the support nanoparticles, but also dispersed in the inner mesoporous surface of both supports. By using simultaneously two in situ spectroscopy techniques, one of them bulk sensitive (XAS) and the other one surface sensitive (XPS), we have been able to discriminate between nickel phases in different locations: a NiO phase supported in the external surface, easily reducible and presenting a low interaction with the supports; and a second oxidized nickel phase located in the internal mesoporous structure which in all cases interacts more strongly with the support, as reflected in their higher reduction temperature. These features have allowed us to correlate the kind of nickel phase with the different behaviors under reaction conditions, with the greater catalytic performance obtained for the nickel particles located inside the mesoporous of the SBA-15 support.

2. Experimental

A series of four Ni catalysts supported on SBA-15 and on a high surface area SiO₂ have been prepared by modified impregnation (ImU) and deposition-precipitation (DP) methods. The catalysts have been extensively characterized, including in situ XAS and XPS techniques, and their catalytic activities evaluated in the dry reforming reaction of methane (DRM). The combined use of a surface sensitive technique (XPS) with a bulk sensitive one (XAS) has allowed to determine the location of nickel particles on each catalyst after reduction at high temperature.

3. Results and discussion

The four catalytic systems were tested in DRM and their catalytic performances differ drastically depending on the support and the preparation method. It is worth pointing out the excellent performance, both in activity and stability, of Ni/SBA-15-DP after 40 hours under this harsh reaction conditions (undiluted mixture of methane and CO₂). The two ImU samples supported on SBA-15 and SiO₂ present a similar behavior, with a relatively high initial activity (35-45% methane conversion) but a high deactivation rate.



Finally, the Ni/SiO₂-DP presents a mixed behavior, with initial values similar to Ni/SBA-15-DP, but quickly declining to conversion values close to that of the ImU catalysts. To understand these differences in behavior, we have studied the chemical state of these systems. Figure 1 includes the XPS obtained for the different catalysts under the indicated in situ conditions: samples calcined and after hydrogen reduction at 350, 500 and 750 °C, respectively. Spectra of both calcined ImU samples are characteristic of NiO, while the corresponding two DP samples show spectra attributed to Ni²⁺ species of a phyllosilicate phase.

The spectra obtained for both DP samples after a hydrogen treatment at 500 °C show that virtually all the nickel is reduced to the metallic state, but according to the XAS spectra obtained after the same treatments only a small fraction of nickel must be reduced. Considering the bulk sensitivity of XAS but the surface sensitive of XPS, these results are indicating that the nickel species reducing at the lowest temperature range are located in the outer surface of the supports.⁴ The major fraction remaining oxidized is undetectable by XPS and consequently, should be located inside the channels of the mesoporous SBA-15 support.

4. Conclusions

The formation of a nickel silicate phase confined in the inner surface of mesoporous SBA-15 support gives rise to well dispersed metallic nickel particles in strong interaction with the support. This inner nickel phase has been identified by the combination of in situ XPS and XAS, able to detect respectively, species exclusively located at the surface and at the bulk of the supports. The interaction generated in this Ni/SBA-15-DP system yields a stable catalytic performance under the harsh reaction conditions of DRM, with no evident signs of sintering and a relatively low amount of no very harmful coke deposits.

References

1. Oyama, S. T.; Hacırlıoğlu, P.; Gu, Y. F.; Lee, D., *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37, 10444-10450.
2. Wang, Q.; Chen, X.; Jha, A. N.; Rogers, H. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 30, 1–28.
3. Jörg P. Thielemann, Frank Girgsdies, Robert Schlögl and Christian Hess, Beilstein J., *Nanotechnol.*, 2011, 2, 110–118.
4. Rodríguez-Gomez, A.; Caballero, A., *ChemNanoMat*, 2017, 3, 94-97.

Catalizadores zeolíticos nanocristalinos: síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas

E. M. Gallego, C. Paris, R. Martínez-Franco, M. E. Martínez, C. Martínez, M. Moliner,* A. Corma*

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

*Autores principales: acorma@itq.upv.es, mmoliner@itq.upv.es

1. Introducción

La síntesis de zeolitas nanocristalinas ha recibido una gran atención en los últimos años, ya que la reducción del tamaño de cristal en la escala nanométrica (<100 nm), podría no sólo mejorar sus propiedades catalíticas, sino también su uso en nuevas aplicaciones emergentes (optoelectrónica, sensores químicos, etc.).¹ Existen muy diversas metodologías en la literatura para dirigir la cristalización de zeolitas con tamaños de cristal pequeño, pero normalmente aquellas que permiten controlar de una manera más eficiente tanto la composición química como el rendimiento final de los sólidos, necesitan de la presencia de agentes directores de estructura (ADEs) voluminosos, muchas veces con largas cadenas alifáticas.²

En el presente trabajo, se propone el uso de nuevos ADEs alquilamonios substituidos sencillos, como los representados en la Figura 1-izda, para la síntesis directa de zeolitas nanocristalinas (p.e. zeolita Beta, ~10-20 nm) con diferentes relaciones Si/Al y buenos rendimientos de síntesis (en torno al 90%).³ Dichas nanozeolitas presentan excelentes propiedades catalíticas en distintas reacciones de interés industrial (p.e. alquilación de benceno a cumeno).³

2. Experimental

La composición de los geles estudiados cumple las relaciones molares SiO₂ : 0.0167-0.05 Al₂O₃ : 0.2-0.4 OSDA(OH) : 0-0.4 NH₄F : 3-30 H₂O. Tras 10 días a 150°C, los geles resultantes son filtrados y los sólidos obtenidos calcinados en aire a 550°C.

Los materiales obtenidos son caracterizados por difracción de rayos X (DRX), análisis químico (ICP), microscopía electrónica de barrido (SEM) y transmisión (TEM), adsorción de N₂ y resonancia magnética nuclear (RMN) de sólidos.

Finalmente, la actividad catalítica de las zeolitas nanocristalinas se evalúa para la reacción de alquilación de benceno a cumeno con propileno (condiciones de reacción: 3.5 MPa, 398 K, WHSV=25 h⁻¹, B/P=3.5).

3. Resultados y discusión

La Figura 1 recoge algunos de los ADEs y las condiciones de síntesis estudiadas. Las zeolitas nanocristalinas obtenidas son de tipo ZSM-5 y Beta. Se observa como el OSDA-C4 dirige preferentemente la síntesis a zeolitas de tipo ZSM-5, obteniéndose Beta nanocristalina con relación Si/Al=15 sólo en determinadas condiciones. Para conseguir la zeolita Beta con mayores relaciones Si/Al (30) es necesario emplear la molécula OSDA-C6, con un anillo heterocíclico mayor que favorezca la cristalización de zeolitas de poro grande, como la Beta. La zeolita nanocristalina Beta también puede obtenerse con distintas relaciones de Si/Al en medio fluoruro (ver Figura 1-dcha).

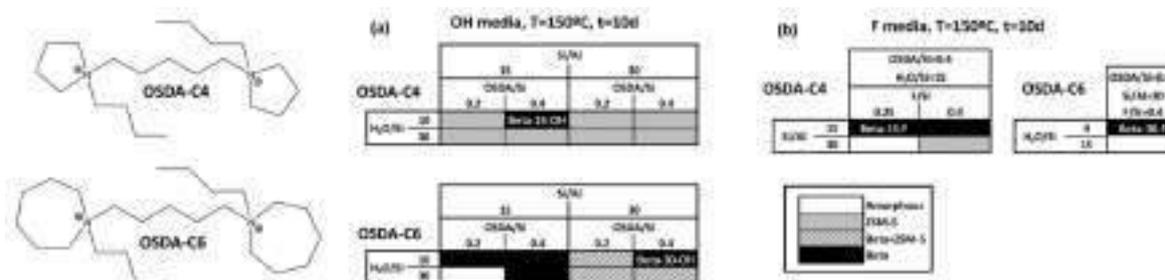


Figura 1. Agentes directores de estructura (ADEs) y diagrama de fases con las condiciones de síntesis estudiadas.

Sample	Si/Al	Area BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Est. surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Micr. area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Micr. vol. ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
Beta-15-OH	15.3	737.4	439.9	317.5	0.15
Beta-30-OH	30.6	738.2	428.7	309.5	0.14
Beta-15-F	16.0	719.8	396.2	323.6	0.15
Beta-30-F	29.8	568.3	241.1	327.4	0.16
CP811	13.0	580.0	203.1	378.4	0.18

Tabla 1. Análisis químico y propiedades texturales.

La Tabla 1 recoge los resultados de los análisis químicos y texturales de las muestras obtenidas, presentando todas ellas una mayor área externa en comparación con la zeolita Beta comercial nanocrystalina (CP-811).

Las imágenes de microscopía TEM revelan la naturaleza nanocrystalina de las muestras sintetizadas (~10-20 nm, ver Figura 2-izda). Estas nanoBetas sintetizadas presentan una mayor conversión y una menor desactivación para la reacción de alquilación de benceno a cumeno, que la Beta nanocrystalina comercial (CP811, ver Figura 2-dcha).

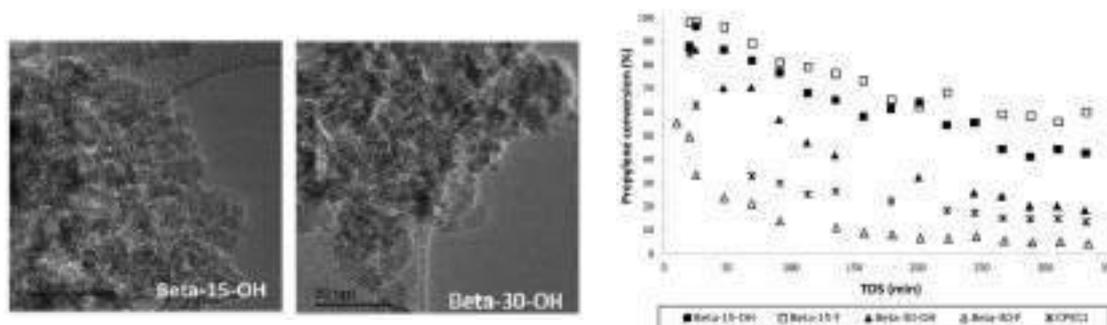


Figura 2. Imágenes TEM de algunas nanoBetas sintetizadas (izda), y conversión de propileno frente al tiempo en la reacción de alquilación de benceno.

4. Conclusiones

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

Referencias

1. S. Mintova, M. Jaber, V. Valtchev, Chem. Soc. Rev. 44 (2015) 7207.
2. (a) O. Larlus, S. Mintova, S. T. Wilson, R. R. Willis, H. Abrevaya, T. Bein, Micropor. Mesopor. Mater. 142 (2011) 17; (b) M. Choi, K. Na, J. Kim, Y. Sakamoto, O. Terasaki and R. Ryoo, Nature. 461 (2009) 246.
3. R. Martínez-Franco, C. Paris, M. E. Martínez-Armero, C. Martínez, M. Moliner, A. Corma, Chem. Sci. 7 (2016) 102.

Estudio DFT de la oxidación preferente de CO (CO-PROX) con catalizadores de cobre

A. Davó-Quiñonero¹, I. Such-Basañez², J. Juan-Juan², D. Lozano-Castelló¹, A. Bueno-López^{1,*}

^a Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Alicante.

^b Servicios Técnicos de Investigación (SSTI). Universidad de Alicante.

*agus@ua.es

1. Introducción

La oxidación preferente de CO en corrientes ricas en H₂ es una reacción relevante para eliminar CO de la corriente de H₂ que alimenta las pilas de combustible. En esta aplicación es necesario emplear un catalizador que acelere de forma selectiva la reacción CO-O₂ minimizando la reacción H₂-O₂. Entre los catalizadores más eficientes para este proceso se encuentran los basados en óxido de cobre. El objetivo de este estudio es analizar mediante cálculos DFT la interacción de las moléculas de CO e H₂ con superficies de cobre en distintos estados de oxidación, con el fin de explicar la buena selectividad de dichos catalizadores.

2. Experimental

Los cálculos se realizaron utilizando el programa Quantum Espresso [1]. El funcional utilizado fue el propuesto por Perdew, Burke, and Ernzerhof (PBE) [2] y se utilizaron pseudopotenciales ultrasuaves (USPP) [3]. Se optimizaron los parámetros de celda para CuO, Cu₂O y Cu metálicos y se construyeron celdas con la superficie (111) orientada a la zona del vacío. Estas celdas están formadas por tres láminas de átomos y se dejó que se relajaran completamente antes de la adsorción de CO e H₂. La energía de adsorción se calculó por diferencia entre los mínimos de energía del sistema celda + adsorbato y la suma de celda y adsorbato por separado.

3. Resultados y discusión

La Figura 1 muestra los distintos sistemas en equilibrio tras la adsorción optimizados mediante cálculos DFT y las energías de adsorción calculadas.

Los resultados postulan que la molécula de H₂ no tiene tendencia a adsorberse ni sobre CuO ni sobre Cu₂O, y que resulta favorable la quimisorción disociativa sobre cobre metálico. Por el contrario, el monóxido de carbono tiene tendencia a adsorberse en las tres superficies de cobre, anclándose siempre a dichas superficies mediante el átomo de carbono. Las energías asociadas a la adsorción de CO son mucho mayores para las superficies de Cu₂O y Cu que para CuO.

Estos resultados son coherentes con las evidencias experimentales y sobre el mecanismo de reacción propuesto para describir el comportamiento de catalizadores CuO-CeO₂ en el proceso PROX [4-6], siendo estos catalizadores unos de los más eficientes junto a los de oro para esta aplicación. Los resultados experimentales ponen de manifiesto que los catalizadores CuO-CeO₂ son selectivos a la reacción a CO-O₂ cuando el cobre se encuentra oxidado, y resulta clave la formación del carbonilo Cu⁺-CO [4-6]. Esto concuerda con nuestros cálculos, ya que la energía de adsorción de CO sobre Cu₂O es mucho mayor que sobre CuO y la molécula de H₂ no tiene tendencia a adsorberse en ninguna de estas dos especies de cobre.

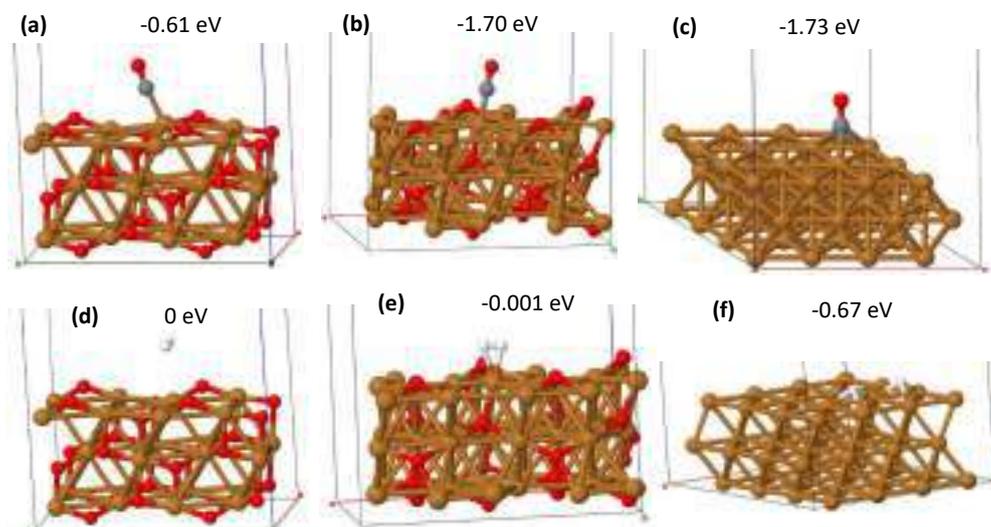


Figura 1. Energías de adsorción calculadas de CO e H₂ sobre el plano (111) de CuO, Cu₂O y Cu. (a) CO en CuO, (b) CO en Cu₂O, (c) CO en Cu, (d) H₂ en CuO, (e) H₂ en Cu₂O y (f) H₂ en Cu. (cobre: marrón; oxígeno: rojo; carbono: gris; hidrógeno: blanco).

La energía de adsorción de CO sobre cobre metálico es del mismo orden de magnitud que sobre Cu₂O, lo que es coherente con que el Cu metálico también acelere la reacción CO-O₂. Sin embargo, el cobre metálico también cataliza la reacción H₂-O₂, en concordancia con la energía favorable de quimisorción disociativa de H₂ sobre dicha especie de cobre, y por lo tanto no es útil para el proceso CO-PROX debido a la pérdida de selectividad. En el caso de los catalizadores CuO-Ceria, se ha propuesto que el papel de la ceria es favorecer que el cobre permanezca oxidado en unas condiciones de reacción fuertemente reductoras.

Según estos cálculos, el Cu₂O maximiza la diferencia entre las energías de adsorción de CO e H₂, por lo que resulta óptimo para los requisitos de selectividad del proceso CO-PROX.

4. Conclusiones

Los cálculos DFT de la adsorción de CO e H₂ sobre CuO, Cu₂O y Cu postulan que el H₂ sólo tiene capacidad de quimisorberse sobre cobre metálico, haciéndolo de forma disociativa, mientras que el CO se adsorbe sobre las tres especies de cobre. Esto explica la pérdida de selectividad en el proceso CO-PROX cuando se reduce el cobre a su estado metálico. Adicionalmente, los cálculos predicen que la máxima diferencia entre las energías de adsorción de CO e H₂ se consigue con Cu₂O. Estas conclusiones son coherentes con los resultados experimentales y con los mecanismos de reacción propuestos en la bibliografía para el proceso CO-PROX empleando catalizadores de cobre.

5. Referencias

1. P. Giannozzi et al., *J.Phys.:Condens.Matter*, 21 (2009) 395502.
2. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof *Phys Rev Lett* 77 (1996) 3865–3868.
3. K. F. Garrity, J. W. Bennett, K. M. Rabe, and D. Vanderbilt, *Comput. Mater. Sci.*, 81 (2014) 446-452.
4. D. Gamarra, C. Belver, M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 12064–12065.
5. A. Martínez-Arias, A.B. Hungría, M. Fernández-García, A. Iglesias-Juez, A. J. Soria, J.C. Conesa, J. A. Anderson, G. Munuera, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 2144–2151.
6. A. Davó-Quiñero, M. Navlani-García, D. Lozano-Castelló, A. Bueno-López, J. A. Anderson. *ACS Catal.* 6 (2016) 1723–1731.

Nueva aproximación sintética para la preparación de sistemas nanoestructurados tipo “core@shell” ZrO₂-CeO₂ con aplicaciones potenciales en catálisis

Adrián Barroso-Bogeat,^{a,b,*} Bernardo Núñez-Pérez^a, Ginesa Blanco-Montilla,^{a,b} José María Pintado Caña^{a,b}, José Juan Calvino Gámez^{a,b}

^a *Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Universidad de Cádiz, Puerto Real (Cádiz), España*

^b *Instituto de Investigación en Microscopía Electrónica y Materiales (IMEYMAT), Universidad de Cádiz, Puerto Real (Cádiz), España*

*Autor principal: adrian.barroso@uca.es

1. Introducción

Durante las últimas décadas, los materiales basados en CeO₂ han recibido una gran atención e interés investigador debido a sus aplicaciones como catalizadores y soportes de catalizador para una amplia variedad de procesos químicos con interés medioambiental. Sin embargo, razones económicas y geoestratégicas han provocado que en los últimos años la reducción del contenido del elemento lantánido cerio en estos materiales, sin pérdida de eficiencia, sea un problema objeto de una intensa actividad investigadora¹. Una de las estrategias más empleadas para abordar este reto consiste en la preparación de nanocomposites ZrO₂-CeO₂, los cuales exhiben propiedades redox, mecánicas y térmicas mejoradas con respecto al CeO₂. En este contexto, el control de la composición y morfología de estos óxidos mixtos a escala nanométrica resulta un aspecto crucial, proponiéndose recientemente el diseño de estructuras “core@shell” como una alternativa adecuada para lograr el objetivo deseado de una mayor eficiencia catalítica con un menor contenido de cerio². Por ello, en este trabajo se propone una nueva estrategia sintética para la preparación de sistemas nanoestructurados tipo “core@shell” basados en nanopartículas (NPs) esféricas porosas de ZrO₂ recubiertas con una capa de CeO₂ de espesor nanométrico. Una metodología similar ha sido previamente aplicada con éxito a la síntesis de sistemas SiO₂@CeO₂³.

2. Experimental

Los sistemas nanoestructurados ZrO₂@CeO₂ fueron preparados mediante una ruta sintética consistente en dos etapas. En primer lugar, las NPs de ZrO₂ esféricas y porosas empleadas como “core” fueron obtenidas mediante una ligera modificación del método sol-gel propuesto por Widoniak y col.⁴, empleando tetrapropóxido de circonio como precursor y etanol absoluto como disolvente. Brevemente, 0.4 mL de disolución acuosa 0.1 M del surfactante SDBS se mezclaron con 100 mL de etanol absoluto, bajo agitación mecánica de 800 rpm. A continuación, la mezcla se calentó a reflujo hasta 60 °C y se adicionaron 5.0 mL de tetrapropóxido de circonio. La mezcla de reacción se envejeció a 60 °C y 800 rpm durante 1 h, tras la cual las NPs se separaron por centrifugación, se lavaron varias veces con etanol absoluto y se secaron en estufa a 80 °C durante 12 h. El recubrimiento o “shell” de CeO₂ se depositó mediante un método de precipitación química, empleando Ce(NO₃)₃·6H₂O como precursor y la base hexametilentetramina (HMT) como agente precipitante, de acuerdo con el método de Zhao y col.⁵ En nuestro caso, la adición de una disolución acuosa

de HMT (relación molar HMT / Ce^{3+} = 5) se realizó lentamente ($20 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$) sobre una suspensión de las NPs de ZrO_2 preformadas en una disolución de $Ce(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ en etanol comercial. El precipitado resultante, una vez separado mediante centrifugación, lavado con etanol comercial y secado en estufa a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h, se calcinó en horno mufla a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h. El nanocomposite $ZrO_2@CeO_2$ resultante se caracterizó mediante XRD, SEM, XPS, y adsorción física de N_2 a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$.

3. Resultados y discusión

El patrón de XRD para las NPs de ZrO_2 preformadas exhibe únicamente una banda muy ancha en el rango entre 25 y 35° , característica de un material esencialmente amorfo. Tras el recubrimiento con CeO_2 y el posterior tratamiento térmico a $800 \text{ }^\circ\text{C}$, el difractograma presenta picos de reflexión muy intensos y bien definidos atribuibles a ZrO_2 con estructura tetragonal y un tamaño de cristal promedio de en torno a 30 nm , junto con picos muy anchos y poco intensos correspondientes a CeO_2 con estructura cúbica tipo fluorita y un tamaño de cristal de unos pocos nm. Como cabría esperar, estos resultados descartan cualquier tipo de integración de ambos óxidos para formar una disolución sólida. Las imágenes de SEM registradas para la muestra $ZrO_2@CeO_2$ revelan una morfología consistente en esferas relativamente uniformes, porosas y monodispersas, con un diámetro promedio en el rango entre 300 y 400 nm , recubiertas por una capa rugosa de espesor nanométrico constituida por cristales diminutos de CeO_2 . En este sentido, la relación $Ce 3d/Zr 3d$ obtenida mediante la técnica de XPS es de 1.26 , muy superior a la relación Ce/Zr teórica de 0.09 , lo que confirma que el elemento Ce se acumula esencialmente en la superficie de las NPs de ZrO_2 . La naturaleza porosa de las NPs de ZrO_2 se hace evidente a partir de su isoterma de adsorción de N_2 , perteneciente al tipo IV de la clasificación BDDT y característica de sólidos mesoporosos. El área superficial específica estimada para estas NPs mediante el método BET es de $41 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, valor que se reduce marcadamente tras el recubrimiento con CeO_2 . Este hecho sugiere que una parte de los cristales de CeO_2 se depositaron no sólo en la superficie externa de las NPs de ZrO_2 , sino también en el interior de la porosidad de las mismas.

4. Conclusiones

Los resultados obtenidos revelan que nanocomposites ZrO_2-CeO_2 con morfología core@shell consistentes en NPs esféricas y mesoporosas de ZrO_2 , con un diámetro entre 300 y 400 nm , recubiertas con una capa de espesor nanométrico de CeO_2 fueron preparados con éxito y en cantidades significativas mediante una nueva estrategia sintética basada en dos etapas: (i) síntesis de las NPs de ZrO_2 mediante método sol-gel y (ii) recubrimiento de las mismas mediante precipitación química de $Ce(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ con HMT.

Referencias

1. M.P. Yeste, J.C. Hernández-Garrido, D.C. Arias, et al., *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 4836-4844.
2. M. Ozawa, M. Takahashi-Morita, K. Kobayashi, et al., *Catal. Today* 281 (2017) 482-489.
3. X. Song, N. Jiang, Y. Li, et al., *Mater. Chem. Phys.* 110 (2008) 128-135.
4. J. Widoniak, S. Eiden-Assmann, G. Maret, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2005) 3149-3155.
5. X. Zhao, R. Long, Y. Chen, et al., *Microelect. Eng.* 87 (2010) 1716-1720.

Novel alkaline earth metal-based MOF with outstanding basic catalytic properties

Pedro Leo*, David Briones, Gisela Orcajo, Fernando Martínez, Guillermo Calleja

Universidad Rey Juan Carlos, Móstoles, España.

*Corresponding author: pedro.leo@urjc.es

1. Introduction

Metal-Organic Framework (MOF) materials are hybrid solids built up from metal ions bridged by organic linkers. The huge variety of organic molecules have promoted the synthesis of a large number of new MOF structures and topologies with outstanding properties for gas storage/separation, heterogeneous catalysis and sensing³. Most of these MOF structures are based on transition metal ions, however, alkaline earth metal-based MOF materials are so far scarce⁴. When the metal ions are alkaline earths and/or the organic linkers have amine functional groups -not coordinated to the metals-, the MOF material can be used as a base catalyst. In this work, we present the synthesis, structural characterization, properties and catalytic activity of novel 3-D MOF material using an alkaline earth metal (Sr) and 2-aminoterephthalic acid (NH₂-BDC) as polycarboxylate aromatic linker. Basic catalytic properties of the new MOF material have been validated in the Knoevenagel condensation reaction of benzaldehyde with malononitrile.

2. Experimental

The new Sr-NH₂bdc MOF was synthesized in solvothermal conditions, where 0.15 mmol of 2-aminoterephthalic acid (NH₂-BDC) and 0.30 mmol of strontium (II) nitrate were dissolved in a mixture of N, N-dimethylformamide (DMF) and water. The solution was then placed in a preheated oven at 90 °C for 72 hours. Sr-NH₂bdc was characterized by single crystal and powder XRD, TGA, SEM and N₂ adsorption-desorption isotherms at 77K. The catalytic test of Knoevenagel reaction was carried out at 80 °C, equimolar ratio among substrates and 5 % of catalyst concentration. Samples were analyzed by GC-FID.

3. Results and discussion

High quality crystals were measured by single X-ray diffraction and the crystalline structure of Sr-NH₂bdc was elucidated. This new material crystallizes in the orthorhombic space group Pnma [$a=7.292(5)$ Å, $b=18.251(10)$ Å, $c=9.947(8)$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$]. The asymmetric unit of Sr-NH₂bdc is comprised by one strontium ion coordinated to half NH₂-bdc ligand and to one DMF molecule. Figure 1 depicts the 3D structure and SEM micrographs of Sr-NH₂bdc MOF.

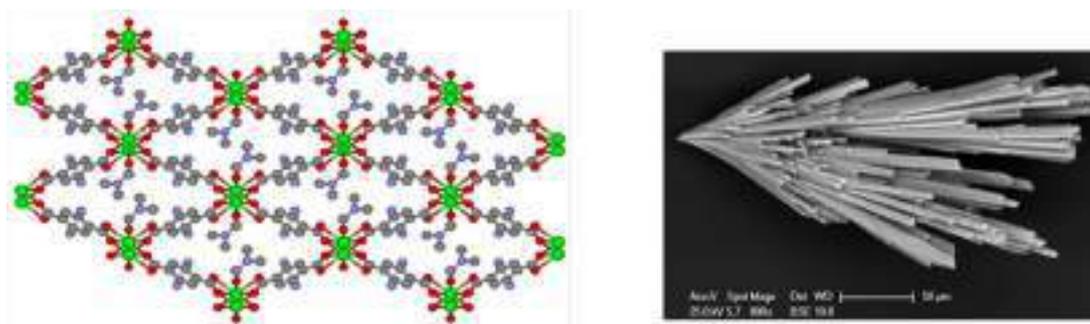


Figure 1. View along [100] direction in Sr-NH₂bdc. Hydrogen atoms have been omitted for clarity. Color code Sr= Green, O = red, C = grey and N = blue. SEM micrographs corresponding Sr-NH₂bdc.

Sr-NH₂bdc exhibits a microporous structure with basic functionality that comes from the accessible strontium sites and the amino groups of the ligand. The expectable basic properties of the novel MOF material were confirmed by its outstanding catalytic performance in Knoevenagel condensation reaction, in which a faster and higher benzaldehyde conversion was displayed (Figure 2a) as compared to other conventional zeolites and amino-based MOF catalysts. Additionally, the crystalline framework of this material remains stable after several consecutive catalytic cycles as revealed by the powder XRD analyses of the recovered samples (Figure 2b).

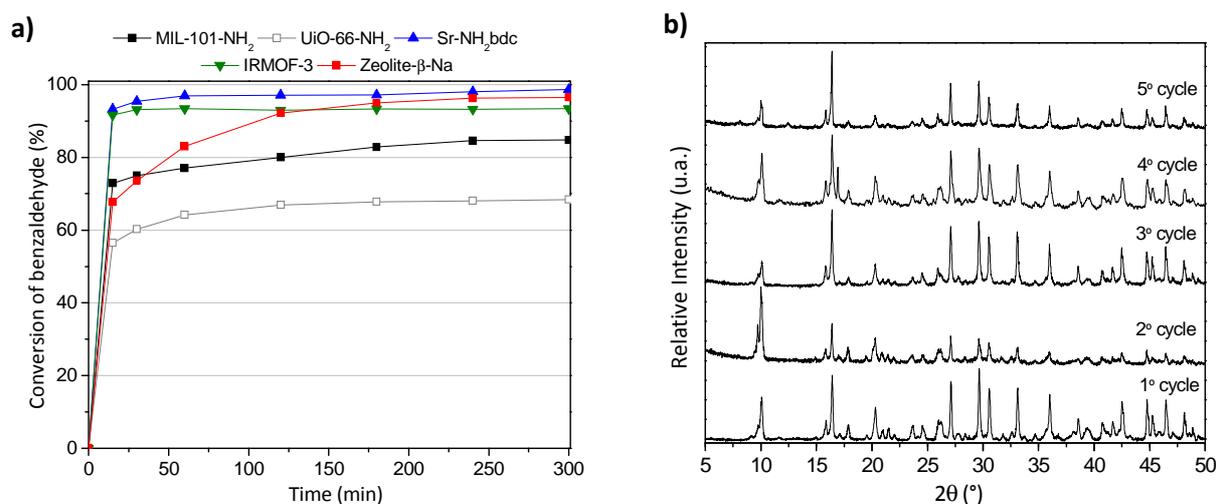


Figure 2. Catalytic performance in Knoevenagel reaction of benzaldehyde with malononitrile for different heterogeneous catalyst (a). XRD analysis of Sr-NH₂bdc for several consecutive catalytic cycles (b).

4. Conclusions

A novel MOF material built up from an alkaline earth metal (Sr) and amino-containing carboxylate-based linker (2-amino-1,4-benzenedicarboxylate) has been synthesized and characterized. The Sr-NH₂bdc MOF material shows a remarkable activity for the basic Knoevenagel reaction of benzaldehyde and malononitrile. The Sr-NH₂bdc material has a significant structural stability as proven by a series of consecutive reaction cycles –with intermediate recovery- without any loss of activity.

Reference

1. L.F. Tietze, Chem. Rev. 96 (1996) 115-136.
2. M.J. Climent, A. Corma, I. Domínguez, S. Iborra, M.J. Sabater, G. Sastre, J. Catal. 246 (2007) 136-146.
3. H-C. Zhou, S. Kitagawa, Chem. Soc. Rev. 43 (2014), 5415-5418.
4. X. Chen, A.M. Plonka, D. Banerjee, J.B. Parise, Cryst. Growth. Des. 13 (2013) 326-332.

Diseño y comercialización de catalizadores. De MCM-41 a zeolitas jerarquizadas

N. Linares^a, E. De Oliveira Jardim^a, E. Serrano^a, J. García-Martínez^{a,b,*}

^aLaboratorio de Nanotecnología Molecular, Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Alicante, Spain. URL: www.nanomol.es

^bRive Technology, Inc., Monmouth Junction, USA. URL: www.rivetechology.com

*Autor principal: j.garcia@ua.es

1. Introducción

En pocas ocasiones se dispone de una tecnología que puede dar un paso de gigante en un área de gran relevancia científica e industrial como es el caso de las zeolitas jerarquizadas en el refinado de petróleo. La síntesis, caracterización y aplicación de zeolitas jerarquizadas ha experimentado un gran auge en los últimos años debido al enorme potencial de estos materiales.¹ Este interés se debe a que, a pesar de que las zeolitas son uno de los catalizadores más utilizados en la industria, la presencia exclusiva de microporos en su estructura (< 1 nm) impone limitaciones muy importantes.

Una de las técnicas más eficaces, aunque no totalmente comprendida, para minimizar esta limitación es la introducción de mesoporosidad en su estructura mediante el uso de surfactantes.¹⁻³ Se trata de una técnica nueva y versátil que permite introducir mesoporosidad de manera controlada y homogénea en una gran variedad de zeolitas sin perjuicio de su cristalinidad, acidez y estabilidad hidrotermal. La relevancia de dicha tecnología queda de manifiesto por su rápida comercialización pocos años después de su invención. Actualmente, el catalizador de FCC obtenido a partir de una zeolita Y mesoestructurada se produce en miles de toneladas al año y se utiliza en varias refinerías proporcionando una mejor selectividad hacia gasolina y diésel, a la vez que se reduce la generación de gases y coke.³

2. Experimental

En todos los casos, se trataron zeolitas tipo Y con distinta relación Si/Al con una solución básica en presencia de surfactantes catiónicos a distintas temperaturas comprendidas entre 40 y 120 °C a distintos tiempos, en general de 1 a 12 horas, tras lo cual se eliminó el surfactante mediante calcinación. Además de las técnicas de caracterización convencionales (TEM, adsorción de gases, acidez, RMN, ICP-OES...), la estructura de las zeolitas mesoestructuradas se ha analizado mediante difracción de electrones rotacional (RED) y tomografía de electrones (ET). La evolución de la morfología de los cristales se analizó *in situ* mediante Liquid-TEM (Laboratorio Nacional de Brookhaven (Upton, EEUU). El desarrollo de mesoporosidad en las zeolitas se analizó *in situ* y en tiempo real en la unidad de rayos X del sincrotrón ALBA en Barcelona (BL04-MSPD).⁴ El escalado de los materiales se llevó a cabo en una planta piloto con una producción de varios kilos al día y la comercialización en varias plantas de la empresa Grace Davison para su posterior uso en distintas refinerías.³

3. Resultados y discusión

La observación *in situ* y en tiempo real del desarrollo de mesoporosidad intracristalina en zeolitas tipo Y mediante el empleo de surfactantes fue posible gracias al uso combinado de difracción de rayos X de luz sincrotrón y microscopía electrónica de transmisión en fase líquida (Liquid-TEM).⁴ La visualización directa de los cambios producidos en los cristales individuales de zeolita mediante Liquid-TEM ha permitido confirmar la reestructuración del cristal de la zeolita sin afectar a su tamaño. El análisis mediante DRX de luz sincrotrón

permitió establecer la cinética del proceso en tiempo real, confirmando además que el desarrollo de la mesoporosidad intracristalina ocurre durante su reestructuración para acomodar el surfactante responsable de mesoporosidad. Dicha teoría ha sido confirmada mediante cálculos de DFT (Figura 1).⁴

El escalado de esta tecnología se llevó a cabo a escala kilogramo en las instalaciones de la empresa Rive Technology, para lo que se utilizaron distintas formulaciones y relaciones zeolita/matriz/aglomerante. Estos materiales se estudiaron mediante ACE (*Advanced Cracking Evaluation unit*) y mostraron excelente actividad y selectividad hacia fracciones líquidas.

En colaboración con la empresa Grace Davison, hoy en día se producen miles de toneladas de catalizador de FCC que contiene la zeolita Y mesoestructurada con excelentes resultados, en varias refinerías, en cuanto a estabilidad hidrotérmica y selectividad hacia gasolina y diésel y menor generación de gases y coque.³

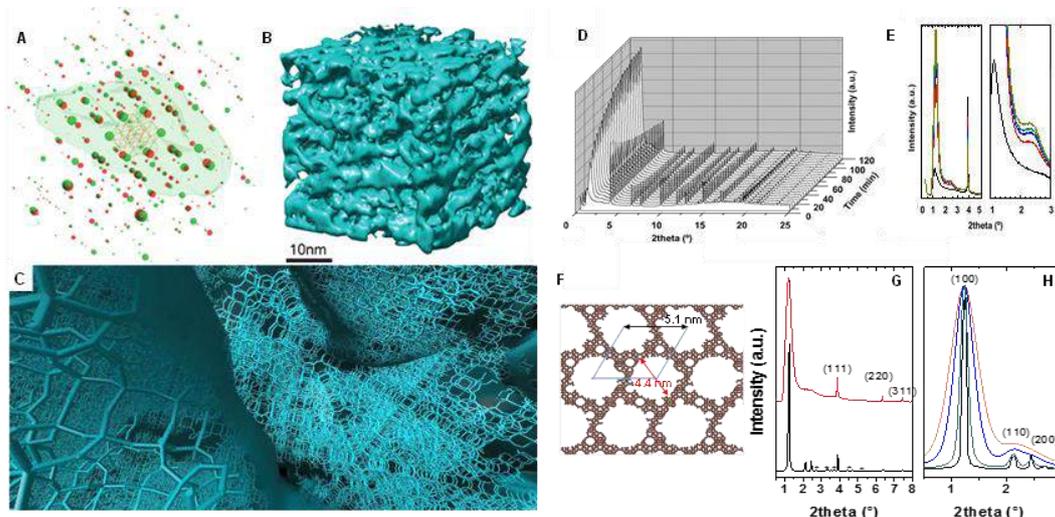


Figura 1. Reconstrucción en 3D de la cristalinidad (A) y mesoporosidad (B) de una zeolita mesoestructurada y el fotograma correspondiente (C), obtenidos mediante difracción de electrones rotacional y tomografía de electrones. Evolución de la mesoestructuración de la zeolita con el tiempo mediante DRX de luz sincrotrón (D,E), modelo empleado para los cálculos teóricos (F) y comparación entre el espectro obtenido experimentalmente y los simulados obtenidos para distintos tamaños de cristal (G,H).

4. Conclusiones

El vasto conocimiento generado en los últimos años sobre MCM-41 y otros materiales mesoporosos generados mediante el uso de surfactantes ha sido especialmente útil para diseñar y fabricar zeolitas con mesoporosidad controlada que presentan excelente cristalinidad, manteniendo la acidez y estabilidad hidrotérmica iniciales. En este trabajo se presentan los aspectos más relevantes del diseño, síntesis y comercialización de estos materiales y se discuten los principales retos y oportunidades que presentan.

Referencias

1. J. García Martínez, K. Li, *Mesoporous Zeolites: Preparation, Characterization and Application*, Wiley 2015, ISBN: 978-3-527-33574-9.
2. J. García-Martínez et al., US Patents No. 20080138274 (2008), 20100021321 and 20100190632 (2010).
3. a) T. Prasomsri, W. Jiao, S. Z. Weng, J. García-Martínez, *Chem. Commun.* 51 (2015) 8900-8911; b) J. García-Martínez, C. Xiao, K.A. Cychosz, K. Li, W. Wan, X. Zou, M. Thommes, *ChemCatChem* 6 (2014) 3110-3115; c) K. Li, J. Valla, J. García-Martínez, *ChemCatChem* 6 (2014) 46-66; d) J. García-Martínez, M. Johnson, J. Valla, K. Li, J. Ying, *Catal. Sci. Technol.* 2 (2012) 987-994.
4. N. Linares, A. Sachse, E. Serrano, A. Grau-Atienza, E. De Oliveira Jardim, J. Silvestre-Albero, M.A. L. Cordeiro, F. Fauth, G. Beobide, O. Castillo, J. García-Martínez, *Chem. Mater.* 28 (2016) 8971-8979.

Steam reforming of pine sawdust bio-oil using monometallic and bimetallic catalysts

K. Bizkarra,^{a,*}, J.M. Bermudez^b, P. Arcelus-Arrillaga^b, V.L. Barrio^a, J.F. Cambra^a, M. Millán^b

^aFaculty of Engineering, University of the Basque Country (UPV/EHU), Dep. Chemical and Environm. Eng., Alda. Urquijo s/n, 48013 Bilbao, Spain

^bDepartment of Chemical Engineering, Imperial College London, London SW7 2AZ, United Kingdom

*Corresponding author: kepa.bizkarra@ehu.eus

1. Introduction

Hydrogen is currently used in petroleum and chemical industries. In addition, it is considered a clean energy vector for future energy applications¹. Thus, it is currently mainly produced by Steam Reforming (SR) of methane followed by Water Gas Shift (WGS) and a pressure swing adsorption (PSA) processes².

However, in order to avoid net CO₂ emissions during hydrogen production processes, renewable resources should be used³. Thus, biomass could be a promising hydrogen source as it is considered renewable, available and carbon neutral³.

There are different alternatives to produce hydrogen from biomass. Among them, the combination of flash pyrolysis of biomass and steam reforming (SR) of bio-oil seems to be one of the most feasible hydrogen production route.

In general, bio-oil consists of a complex mixture of oxygenated compounds, depending on the biomass feedstock and the fast pyrolysis technology used. The major components of bio-oil are acid, alcohol, ketone, aldehyde and phenol¹. Due to the presence of such amount of components, bio-oil reforming processes involve a wide reaction network.

In the present work alumina and modified alumina supported monometallic and bimetallic catalysts were prepared. Then, catalysts were tested in SR of a bio-oil obtained by fast pyrolysis of pine sawdust. Tests were carried out at Steam to Carbon (S/C) ratio of 5.0 at 800 °C.

2. Experimental

A laboratory scale plant was used to perform the experiments. 400 mg of catalyst and 1.8 g of inert material CSi were placed in the middle of a stainless steel tubular reactor (5/8 inch external diameter and 30 cm long) by means of a wire mesh and held in place using a thermocouple. A blank test was also performed for comparison purposes.

Bio-oil, obtained from pine sawdust fast pyrolysis (BTG Biomass Technology Group), and water were separately fed to the reactor using two syringe pumps. During the reaction 175 mL/min of nitrogen were also fed to the reactor in order to obtain a less fluctuating gas flow.

Gas samples were taken every 10 minutes during the 3 hours of experiments. Gas analyses were carried out with a MGA300 Multi-Gas Analyser (CO, CO₂ and CH₄) and a K1550 series hydrogen analyser connected in series.

Reaction products were conducted through two U shaped iced water cooled condensers. At the end of the experiment liquids were collected to be analyzed.

3. Results and discussion

Bio-oil was analyzed by GC-MS, before the activity tests. Furans and phenols with different ramifications were mainly identified in the bio-oil: 2-furyl-methyl-ketone, 4-methyl-dibenzofuran, diphenyl ether, 3-phenyltoluene, vanillic acid and vanillin among others.

During the activity tests, catalysts followed a similar trend. Initially, high hydrogen yields were obtained. But, they were progressively deactivated until they were only able to achieve the values of the blank test. On the contrary, Rh-Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalyst showed a noticeable stability during the test. At the beginning, it produced a lower hydrogen yield than the Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalyst. But it was able to maintain the initial catalytic activity during all tests.

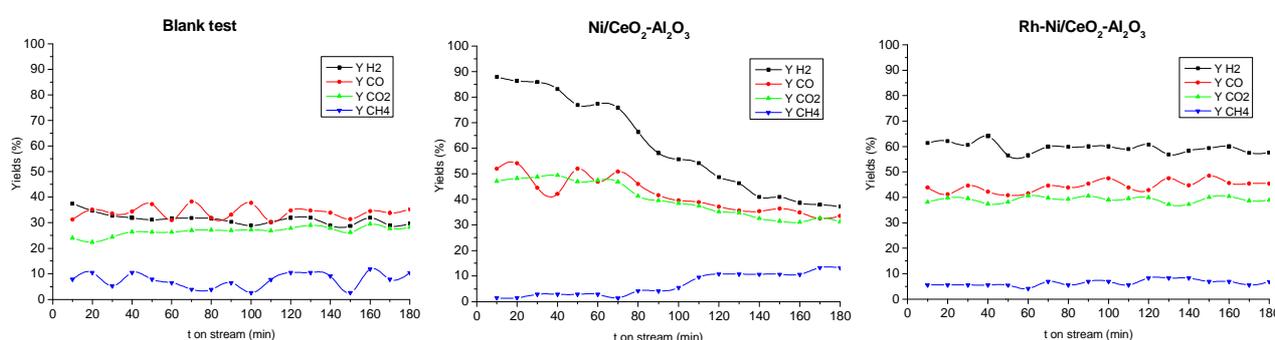


Figure 1. Yields obtained during the activity tests: Blank test (left), Ni/CeO₂-Al₂O₃ (center) and Rh-Ni/CeO₂-Al₂O₃ (right).

As it could be expected looking at the activity results, bio-oil was not completely converted during the experiments. Thus, many organic molecules were found mixed with water. Among those molecules, several phenols with one or two methyl ramifications were present. On the other hand, many linear and low molecular weight molecules were also identified: acetic acid, acetaldehyde, propanal, propanone, acetone, butenone, etc.

4. Conclusions

Bio-oil steam reforming reaction showed to be a harsh environment for the catalysts. Thus, most of them were deactivated during the experiment. The exception was Rh-Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalyst, which was stable all along the experiment. Thus, among the studied noble metals, rhodium was the most promising catalysts promoter.

Therefore, further improvements in that catalyst could lead to a highly active and stable bio-oil reforming catalyst.

References

1. K. Wiranarongkorn, S. Authayanun, S. Assabumrungrat, A. Arpornwichanop, *Int. J. Hydrogen Energy*. 41 (2016) 18370-18379.
2. L. Heng, H. Zhang, R. Xiao, *Int. J. Hydrogen Energy*. 41 (2016) 17771-17783
3. K. Bizkarra, V.L. Barrio, P.L. Arias, J.F. Cambra, *Bioresource Technol.* 216 (2016) 287-293

Au/MoC as an Efficient Catalyst for H₂ Production: Experiments and Theoretical Modelling

Sergio Posada-Pérez,^a Pedro J. Ramirez,^b Francesc Viñes,^a Jose. A Rodriguez,^{c,*} Francesc Illas^{a,*}

^aDepartament de Química Física & Institut de Química Teòrica i Computacional (IQTCUB), Universitat de Barcelona, c/ Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona, Spain

^bFacultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas 1020-A, Venezuela

^cChemistry Department, Brookhaven National Laboratory, Upton, NY 11973, USA

*Corresponding author: rodriguez@bnl.gov, francesc.illas@ub.edu

1. Introduction

Due to economical and environmental reasons, new ways to produce clean and efficient fuels need to be investigated. Hydrogen (H₂) is considered an inexhaustible and environmental friendly gas and it has been proposed as a substitute of gas-oil fuels and biodiesel vehicles fuels. It can be produced from water and carbon monoxide ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) following the water gas shift reaction (WGS) which has been exhaustively studied owing to its relevant role in the petrochemical industry. The WGS is exothermic and reversible, and consequently, high temperatures decrease the equilibrium constant, thus, disfavoring H₂ production. However, high temperatures are needed to overcome the activation energy barriers. Hence, the design of new cost effective catalysts able to perform the WGS at low temperatures is an active field of research.

In this field, Molybdenum Carbides have arisen as an appealing alternative due to their low cost, broad and amazing physical and chemical properties, specially the capability to modify the electronic structure of small supported metal particles, increasing drastically their catalytic activity through the strong metal \leftrightarrow carbide interaction. Here, we study the water gas shift reaction on clean and Au supported cubic (δ) MoC and orthorhombic (β) Mo₂C (001) surfaces using a combination of experiment at low temperatures and theoretical models. The addition of Au to a MoC and Mo₂C substrates leads to an important increase of the amount of CO₂ and H₂ produced, where Au/MoC is proposed as the suitable catalyst due to its activity, selectivity and stability.

2. Experimental

The experimental data were collected in a set-up that combined an ultra-high vacuum (UHV) chamber for surface characterization and a micro-reactor for catalytic tests. The UHV chamber was equipped with instrumentation for X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), low-energy electron diffraction (LEED), ion-scattering spectroscopy (ISS), and thermal-desorption mass spectroscopy (TDS). The δ -MoC examined in this study is best described as polycrystalline. Surface impurities were removed by Ar⁺ sputtering, and a C/Mo ratio close to 1 was restored by exposing this surface to C₂H₂ or C₂H₄ at 800-900 K. The density functional theory (DFT) based calculations on suitable periodic surface models employed the Perdew-Burke-Erzerhof (PBE) functional and were carried out using VASP.

3. Results and discussion

The experimental results show that the WGS reaction takes place on both clean studied surfaces at low temperature. The amount of products is (slightly) superior on orthorhombic Mo₂C surface but the catalyst selectivity is worse due to CH₄ being produced apart from CO₂ and H₂. Moreover, the Mo₂C stability is poor owing to oxycarbide formation.

The unique interactions with the metal carbide support and the supported Au particles enhance the metal nanoparticles chemical reactivity. Hence, Au/ δ -MoC and Au/ β -Mo₂C perform the WGS better than clean surfaces and, in particular, the Au/ δ -MoC system becomes a suitable catalyst due to its activity (more CO₂

and H₂ production than Au/β-Mo₂C, Cu and Au/TiO₂), selectivity (CH₄ is not detected), and stability (oxycarbide is not formed).

The computational study, carried out only for the cubic δ-MoC (001) surface, reveal that WGS follows the carboxylate (COOH) formation path, avoiding the redox mechanism. Moreover, calculations are able to justify the low amount of products detected in experiments on pristine MoC, since some reverse barriers are lower than direct barriers and the products desorption are competitive with another reactions, disfavoring the products obtainment. The deposition of small Au₄ clusters on δ-MoC (001) discard the hypothesis that Au dissociates water better than bare surface. The interface Au/δ-MoC change the mechanism with respect to the pristine surface since redox mechanism is favorable. This is because the rapid OH recombination to produce water and atomic O, which react spontaneously with CO towards CO₂. Also, the presence of supported Au cluster reduces the energy barrier for COOH formation, which decomposes into CO₂ and atomic H on δ-MoC, leading to an increase of H₂ production. Another key role of the supported Au cluster is to facilitate products desorption, providing more reactive sites on bare surface, to perform the water dissociation.

In conclusion, as is displayed on Figure 1, Au/MoC is shown to act as an efficient catalyst at lower temperatures competing with other typical model catalyst for the WGS.

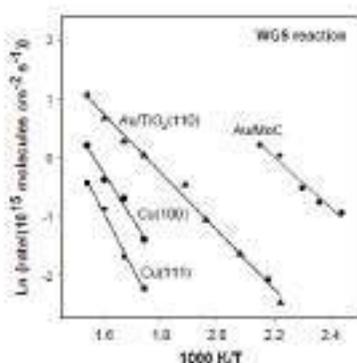


Figure 1: Arrhenius plots for the production of WGS reaction on Cu (111), Cu (100), Au/TiO₂ and Au/MoC.

4. Conclusions

The Au/MoC system is presented as suitable new catalyst for WGS at low temperatures (410-465K). Both experimental and theoretical results highlight the large impact of metal ↔ carbide interaction, switching the reaction mechanism respect pristine surface and generating more reactive sites on bare surface due to the spontaneous desorption of products.

Producción de hidrógeno por descomposición catalítica de metano sobre materiales silíceos obtenidos de la cascarilla de arroz

Gema Gómez-Pozuelo^{a,*}, Patricia Pizarro^{a,b}, Juan A. Botas^a, David P. Serrano^{a,b}

^a Grupo de Ingeniería Química y Ambiental, ESCET, Universidad Rey Juan Carlos, C/ Tulipán s/n, 28933, Móstoles, Madrid.

^b Instituto IMDEA Energía, Avda. Ramón de la Sagra 3, 28935, Móstoles, Madrid.

* gema.gomez@urjc.es

1. Introducción

En 2016 la producción mundial de arroz fue de aproximadamente 500 millones de toneladas. El 21 % de este valor es cascarilla, un residuo agrícola que suele ser almacenado o quemado en espacios abiertos ocasionando problemas medioambientales¹. La cascarilla de arroz contiene sílice y lignocelulosa (15-28 % y 72-85 % en peso, respectivamente), lo que le confiere un alto contenido energético (4.012 kcal/kg), por lo que se trata de una fuente potencial de energía. Asimismo, en los últimos años, ha aumentado el interés en su aprovechamiento como fuente de sílice para la obtención de materiales zeolíticos, carbones activos, sílices amorfas, etc².

Por otro lado, la producción de hidrógeno mediante descomposición catalítica de metano (DeCH_4) es un proceso de gran interés ya que puede permitir la obtención de dos productos con aplicaciones comerciales (hidrógeno y materiales carbonosos) con un consumo moderado de energía y mínimas emisiones de CO_2 . En esta reacción han sido evaluados una amplia variedad de materiales como catalizadores: metálicos basados en metales de transición, metálicos soportados en óxidos inorgánicos y materiales carbonosos³. En los últimos años, el uso de materiales zeolíticos con estructura MFI y sílices mesoporosas ordenadas han permitido comprobar su buena actividad y estabilidad en dicha reacción y elucidar que la formación de especies -Si-C- actúan como los verdaderos centros activos⁴.

En base a todo lo anterior, en este trabajo se ha evaluado por primera vez la utilización de la sílice contenida en la cascarilla de arroz como catalizador para la producción de hidrógeno mediante DeCH_4 .

2. Experimental

La cascarilla de arroz se lavó exhaustivamente con agua para la eliminación de suciedad e impurezas solubles en agua. Una vez seca, se trituró y tamizó con dos tamaños de partícula 100 y 250 μm (RH-1 y RH-2, respectivamente). Tras esto, parte de las muestras fueron tratadas en medio ácido para eliminar las impurezas metálicas (muestras RHW-1 y RHW-2). Los cuatro lotes preparados se sometieron a pirólisis y posterior combustión en mufla tubular en atmósfera inerte de nitrógeno (de temperatura ambiente a 400 °C) y de aire (de temperatura ambiente a 1.000 °C), respectivamente. Las muestras silíceas obtenidas fueron denominadas RH-1-SiO₂, RH-2-SiO₂, RHW-1-SiO₂ y RHW-2-SiO₂.

Los experimentos de DeCH_4 se realizaron en termobalanza bajo condiciones isoterma a 965 °C, y a temperatura programada hasta 1.100 °C. La producción de hidrógeno se obtuvo de forma indirecta a través del aumento del peso de la muestra debido a la acumulación de carbono co-producto de la reacción.

3. Resultados y discusión

Los materiales síliceos obtenidos a partir de cascarilla de arroz tratados con ácido nítrico exhibieron mayor pureza y superficie específica (Tabla 1). Asimismo, se observó que la presencia de impurezas metálicas (principalmente Na, Mg, K, Ca y Fe) en las muestras no tratadas favorece la formación de fases cristalinas (cristobalita, tridimita y cuarzo) en el proceso de combustión. Por otro lado, en la Figura 1 puede comprobarse cómo todos los materiales síliceos presentan actividad catalítica en la producción de hidrógeno por DeCH₄. Es importante destacar que, al igual que otras sílices evaluadas previamente⁴, muestran un determinado tiempo de inducción que ha sido relacionado con la formación progresiva de especies -Si-C- que actúan como los verdaderos centros activos para la reacción. Las muestras con impurezas metálicas (RH-1-SiO₂ y RH-2-SiO₂) exhibieron mayores tiempos en el comienzo de la actividad debido a la presencia de fases cristalinas. La mayor actividad, junto con una elevada resistencia a la desactivación, fue obtenida empleando la sílice con el menor tamaño de partícula, mayor área superficial y carácter amorfo (RHW-1-SiO₂), como puede comprobarse en los datos de actividad en condiciones isotermas a 965 °C resumidos en la Tabla 1. Estos resultados podrían suponer un avance en producción de hidrógeno por DeCH₄ debido a la amplia disponibilidad y bajo coste del material síliceo procedente de la cascarilla de arroz en comparación con todos los evaluados hasta el momento. A esta ventaja se le suma el potencial aprovechamiento de un residuo agrícola como la cascarilla de arroz.

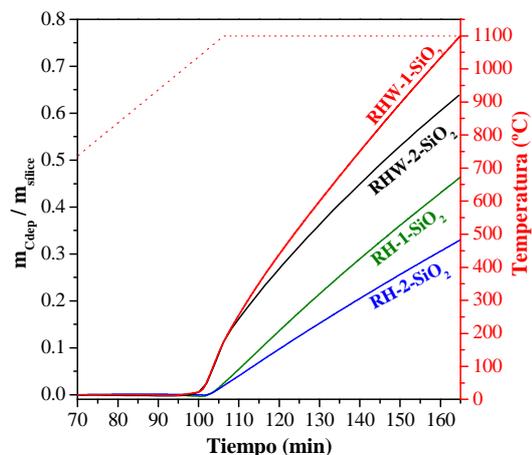


Figura 1. Producción de carbono y/o hidrógeno mediante DeCH₄ a temperatura programada empleando materiales síliceos obtenidos de la cascarilla de arroz.

Tabla 1. Superficie específica, contenido en SiO₂ y datos de actividad catalítica DeCH₄ de los materiales síliceos obtenidos de la cascarilla de arroz.

	RHW-1-SiO ₂	RHW-2-SiO ₂	RH-1-SiO ₂	RH-2-SiO ₂
S _{BET} (m ² /g)	413	233	214	200
% SiO ₂	99,4	99,5	94,4	94,3
m _{Cdep} / m _{silíce} *1	0,83	0,48	0,014	0,008
H _{2,prod} (mmol/g _{silíce}) *1	138	81	2,4	1,3
r _{10-12h} (g _{Cdep} /(g _{silíce} ·h) *2	0,07	0,04	0,002	0,001

*1 DeCH₄ isoterma a 965 °C: dato medido a las 12 h de reacción.

*2 DeCH₄ isoterma a 965 °C: velocidad media entre las 10 y 12 h de reacción.

4. Conclusiones

El aprovechamiento de la sílice contenida en la cascarilla de arroz supone un avance significativo en la producción de hidrógeno por DeCH₄ debido a que presenta una actividad catalítica superior a la observada con la mayoría de las sílices comerciales y las sintetizadas evaluadas hasta el momento.

Referencias

1. Trade and Markets Division, FAO Rice Market Monitor. 19, 4 (2016). <http://www.fao.org/economic/est/publications/rice-publications/rice-market-monitor-rmm/en/>.
2. F. Adam, J.N. Appaturi, A. Iqbal, Catal. Today. 190 (2012) 2-14.
3. D.P. Serrano, J. A. Botas, P. Pizarro, G. Gómez Int J Hydrogen Energy, 38, 14 (2013), 5671-5683.
4. D.P. Serrano, J. A. Botas, P. Pizarro, I. Moreno, G. Gómez, Int. J. Hydrogen Energy, 40,15 (2015), 5237-5243.

Hidrógeno puro a partir de biogás mediante el proceso (RSM+SIP): Influencia de la adición de agua en la etapa de reducción

Jaime Lachén, Beatriz López-Barranco, Javier Herguido*, José Ángel Peña

Grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería del Reactor (CREG). Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España.

*Autor principal: jhergui@unizar.es

1. Introducción

El sector del transporte es uno de los principales causantes del efecto invernadero, debido a que es una fuente de emisiones muy deslocalizada. Una de las alternativas al empleo de motores de combustión interna convencionales, consiste en el uso de pilas de combustible (PEMFC) alimentadas con hidrógeno. Sin embargo, los elevados requisitos de pureza demandados por esta aplicación la hacen, hoy por hoy, económicamente poco competitiva frente al uso de los motores propulsados por combustibles fósiles. En el presente trabajo, se propone el uso del proceso *steam-iron* (SIP), como medio para producir hidrógeno de alta pureza. Éste proceso consta de dos etapas alternativas (proceso cíclico): la reducción de un óxido metálico por una corriente reductora, y su posterior reoxidación con vapor de agua, produciéndose, en esta última, hidrógeno de alta pureza y la regeneración del óxido metálico. Para contribuir al freno de emisiones de CO₂, se analiza el uso del biogás exento de contaminantes (H₂S, siloxanos, NH₃) como agente reductor. Dados sus principales constituyentes (CH₄ y CO₂), la principal reacción que tendrá lugar será el reformado seco de metano (RSM). Por otro lado, como transportador de oxígeno, se ha seleccionado una hematita aditivada con bajas proporciones de alúmina y ceria (<2 %w) [1], y alternativamente una ferrita de cobalto dopada con aluminio. Además, dada la escasa actividad catalítica de estos óxidos respecto al RSM, será necesario el uso de un catalizador previamente testado para esta reacción: un aluminato de níquel con NiO en exceso [2]. Sin embargo, la posible deposición de coque a lo largo de la etapa de reducción puede ocasionar, a la larga, la obturación del lecho. También puede favorecerse la contaminación del hidrógeno producido, como consecuencia de la gasificación del coque con vapor durante la etapa de reoxidación del sólido. Por ello, se propone la adición de pequeñas concentraciones de agua, junto con el biogás alimentado en la etapa de reducción para prevenir dicha formación de coque. No obstante, el carácter oxidante del agua podría ralentizar o incluso inhibir la reducción del óxido metálico.

2. Experimental

Los diferentes ensayos se han llevado a cabo en un reactor de lecho fijo de cuarzo a escala laboratorio, habiéndose seguido el transcurso de las reacciones por análisis de la corriente de salida mediante μ -GC. Las etapas de reducción se han realizado a 700 °C, introduciendo al reactor 250 mL(STP)/min de una corriente compuesta (%v) por un 12.5 % de CH₄, 12.5 % de CO₂, un 5 % de N₂ como patrón interno, un contenido variable de vapor de agua previamente vaporizado, (0-12.5) % de H₂O, y todo ello diluido en Ar hasta completar el balance. Las oxidaciones se llevaron a cabo a 500 °C suministrando el mismo caudal total que en la reducción, pero compuesto por un 25% de vapor de agua, un 5% de N₂ como patrón interno y un 70% de Ar.

El lecho de sólido estaba constituido por 2.5 g de una mezcla compuesta por un 67.5 % (p) de transportador de oxígeno, un 7.5 % (p) de catalizador y un 25% de SiC como diluyente.

3. Resultados y discusión

A modo de ejemplo se muestra en la figura 1 la influencia que tiene la variación del porcentaje de agua alimentado junto con el biogás en la etapa de reducción de la ferrita de cobalto. Esta etapa puede dividirse, a su vez, en dos etapas: A y B. A lo largo de A, tiene lugar la reducción del sólido, así como la reducción del NiO presente en el catalizador a Ni. Su aparición favorece el RSM, y por tanto la producción de H₂ y CO, que se consumen reduciendo el óxido. El resultado es la aparición de cantidades crecientes de H₂O y CO₂ en los primeros momentos de la reacción (no mostrados). Una vez que el sólido está completamente reducido, tiene lugar la etapa B, en la cual, la distribución de especies se corresponde con el equilibrio termodinámico (predecible por minimización de la energía libre de Gibbs). Al incrementar el porcentaje de agua alimentado, se observa una mayor cantidad de metano presente en los primeros minutos de la reacción. Esta caída de la conversión de metano se debe al incremento del carácter oxidante de la alimentación, la cual causa una ralentización en la reducción del NiO a Ni, verdadero catalizador del RSM.

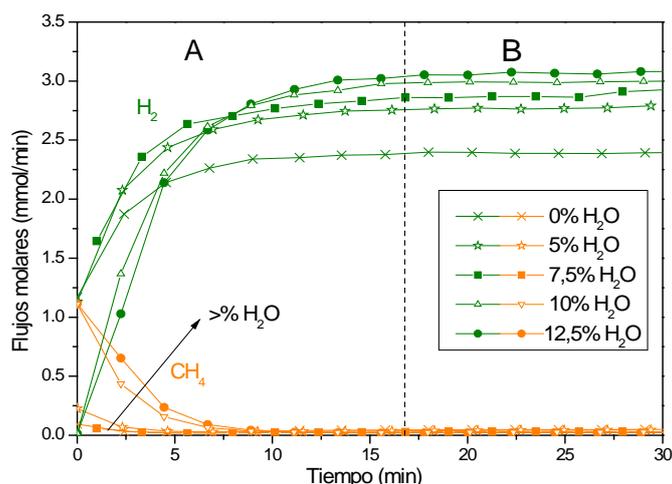


Figura 1. Flujos molares de H₂ (verde) y CH₄ (naranja) obtenidos a lo largo de la 1ª etapa de reducción de la ferrita de cobalto con diferentes porcentajes de agua alimentada junto con el biogás.

4. Conclusiones

Se ha comprobado, para ambos sólidos, el efecto de la adición de diferentes porcentajes de agua junto con el biogás alimentado en la etapa de reducción del proceso combinado (RSM +SIP), observándose una caída de la conversión de metano en los primeros minutos debido al retraso en la reducción del catalizador. La alimentación de un 5% (v) de agua es suficiente como para evitar la deposición de coque sobre el sólido, permitiendo, tanto la operación estable del proceso sin necesidad de incluir etapas intermedias de combustión del coque con aire, como la reducción del sólido sin que ésta se vea retrasada de forma significativa.

Referencias

1. M. Herrero, J. Plou, P. Durán, J. Herguido, J.A. Peña. Int J Hydrogen Energy, 40 (15) (2015) 5244-5250.
2. J. Plou, P. Durán, J. Herguido, J.A. Peña. Fuel, 140 (2015) 470-476.

Reformado catalítico de biogás en reactor de lecho fluidizado de dos zonas con membranas de Pd/Ag

Paul Durán, Patricia Ugarte, Andrés Sanz, Jaime Soler, Miguel Menéndez, Javier Herguido*

Grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG).

Instituto Universitario de Investigación en Ingeniería de Aragón I3A. c/ Mariano Esquillor s/n 50018 Zaragoza.

*Autor principal: jhergui@unizar.es

1. Introducción

Una alternativa a la utilización de combustibles fósiles es el aprovechamiento de fuentes de energía renovables como la biomasa y en este caso en particular el biogás. Éste se genera por descomposición anaerobia de residuos orgánicos, en su mayoría de carácter antropogénico, y está constituido principalmente por CH_4 y CO_2 , pudiendo contener pequeñas cantidades de otros compuestos como siloxanos o H_2S [1].

La aplicación que se plantea es su uso como materia prima en la producción de hidrógeno mediante el proceso catalítico de reformado seco de metano (MDR). A modo de mejora, se incluye la extracción de hidrógeno puro en la zona de reacción mediante la utilización de membranas de paladio permeoselectivas. El hidrógeno separado puede ser directamente utilizado en pilas de combustible de baja temperatura, como las poliméricas (PEMFC), en aplicaciones de automoción.

Uno de los inconvenientes del reformado seco de metano o biogás es la generación de coque y consiguiente desactivación de los catalizadores de níquel. La retirada de hidrógeno, como producto deseado de la reacción, aunque incrementa la conversión del biogás también promueve mayor deposición de coque, haciendo necesaria una etapa de regeneración del catalizador con mayor frecuencia que si solamente se llegara a las conversiones de equilibrio. Para evitar dicha etapa se plantea la utilización de un reactor de lecho fluidizado de dos zonas (TZFBR). La configuración de dicho reactor permite simultanear la reacción MDR y la regeneración "in situ" del catalizador [2].

En este estudio se investigará la mejora alcanzada por el uso de las membranas metálicas y del reactor de dos zonas (TZFBR+MB) frente al uso de un reactor de lecho fluidizado convencional (FBR), así como el efecto de variables de operación como la temperatura o tamaño relativo de la zona de regeneración.

2. Experimental

Se usa un catalizador 5%Ce-10%Ni/ Al_2O_3 (porcentajes en masa) preparado por impregnación a humedad incipiente, usando como precursores los nitratos de ambos metales. Primero se impregna el cerio, se deja secar durante la noche a 120°C y posteriormente se calcina hasta 950°C ($\beta = 1^\circ\text{C}/\text{min}$). Después se realiza la impregnación del níquel siguiendo un procedimiento análogo. Finalmente, se tamiza hasta diámetro de partícula entre 108 y 160 μm . La caracterización por XRD y XRF corrobora la correcta preparación del catalizador.

El reactor utilizado es de cuarzo, con un diámetro interno de 3 cm. El lecho de sólido está soportado en su interior mediante una placa de cuarzo porosa. Se utiliza un lecho de sólido formado por una mezcla en proporción 1:2 (30 g catalizador + 60 g alúmina). La alimentación está formada por mezcla de biogás

sintético $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ de 1:1, introducida por medio de una varilla distribuidora de cuarzo de extremo en "T". La altura de dicha alimentación determina la separación entre las zonas de reacción y de regeneración. Para la extracción de hidrógeno se utilizan dos membranas metálicas (con capa de Pd/Ag de 76 μm de espesor) inmersas en la zona de reacción y superficie permeable total de 15,2 cm^2 . El agente regenerante (O_2 o CO_2) se adiciona por la parte inferior del lecho. El análisis de los gases de reacción (corrientes de retenido y de permeado) se lleva a cabo por cromatografía de gases (*Varian 3800*).

3. Resultados y discusión

En la Figura 1 se muestra un ejemplo del efecto de la temperatura sobre la evolución temporal de la conversión de metano, tanto en reactor FBR como TZFBR+MB con O_2 como agente regenerante ($p_{\text{O}_2}=0.1$ bar). El incremento de conversión por la acción de la membrana y el desplazamiento del equilibrio de reacción es importante. Además, el cambio en la altura de la zona de regeneración de 2,0 a 4,5 cm hace que se mantenga mayor estabilidad durante el experimento, aunque se muestre una ligera menor conversión debida a la disminución de catalizador en la zona de reacción.

En la Figura 2 se muestran experimentos de larga duración (24 horas) a 550 °C utilizando como regenerante tanto O_2 como CO_2 . Un exceso de O_2 provoca desactivación del catalizador por oxidación de la fase activa. Además, con CO_2 como regenerante se logran valores de estabilidad semejantes a los logrados con oxígeno, siendo una alternativa más segura desde el punto de vista operacional.

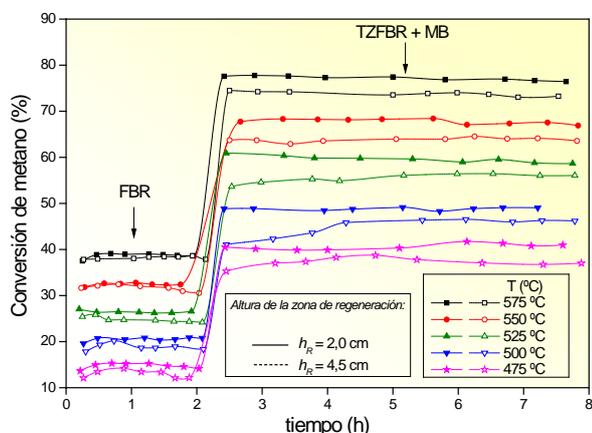


Figura 1. Efecto de la temperatura en la conversión de metano en FBR y TZFBR+MB, modificando la altura de la zona de regeneración. Regenerante O_2 ($p=0,1$ bar)

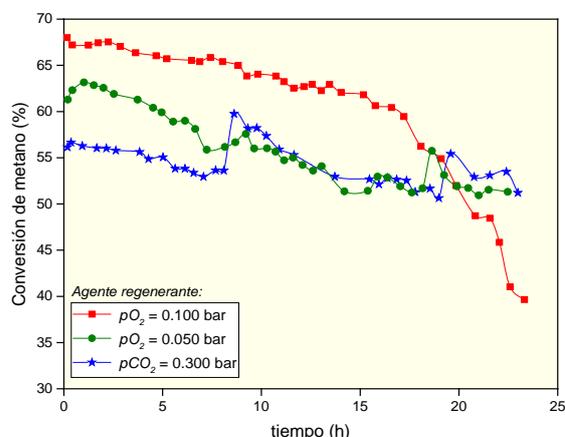


Figura 2. Conversión de metano a 550 °C para TZFBR+MB para experimentos de larga duración con diferentes agentes regenerantes.

4. Conclusiones

Se consigue trabajar de manera estable y con alta separación de hidrógeno en experimentos de larga duración en los cuales, usando el reactor TZFBR, se optimizan parámetros de operación como la presión parcial de regenerante y la relación de alturas entre las zonas de regeneración y reacción.

Referencias

1. J. Plou, P. Durán, J. Herguido, J.A. Peña. *Fuel* 140 (2015) 470-476.
2. P. Ugarte, P. Durán, J. Lasobras, J. Soler, M. Menéndez, J. Herguido. *Int. J. Hydrogen Energy* (2017). doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.12.124.

Hydrogen production by aqueous phase reforming of glycerol on cobalt aluminate catalysts

A.J. Reynoso^a, J.L. Ayastuy^a, A. Morales-Marín^a, M.A. Gutiérrez-Ortiz^a, U. Iriarte-Velasco^b.

^aDepartment of Chemical Engineering, Faculty of Science and Technology, UPV/EHU, 48940- Leioa, Spain

^bDepartment of Chemical Engineering, Faculty of Pharmacy, UPV/EHU, 01006- Vitoria-Gasteiz, Spain

*jose Luis.ayastuy@ehu.eus

1. Introduction

The use of renewable resources of energy and chemicals are imperative to avoid environmental and energy supply problems. Biodiesel, a renewable and biodegradable fuel, is produced by transesterification of vegetable oils using simple alcohols¹. Generally, for every 3 mol of methyl ester synthesized, 1 mol of glycerol is produced. In recent years, worldwide biodiesel production has suffered huge increment which has affected the crude glycerol market price². An environmental-friendly alternative is reforming the glycerol surplus to obtain another usable energy vector like hydrogen. It is well-known that hydrogen is the main power alternative for transportation sector and one of the most promising carbon neutral fuel.

A good catalysts for the aqueous phase reforming (APR) of glycerol should be active to dehydrogenate, to cleavage C–C bonds, and to water-gas shift reaction. Cobalt-based catalysts were found to provide similar activity to noble metal catalysts in the C-C bond cleavage, even at low operating temperatures³ being economically attractive to carry through hydrogen rich gas. Cobalt aluminate, in addition, has low surface acidity, high thermal-mechanical and pH stability improving cobalt catalytic attributes.

2. Experimental

Spinel-type CoAl_2O_4 were prepared by co-precipitation method utilizing $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ as precursor salts, and Na_2CO_3 as precipitating agent as well as NaOH (2 M). The calcination temperature was 500 °C, with a heating rate of 5 °C/min, for 5 h in a static air atmosphere. The as-prepared solids are denoted as XCoAl, where X is the nominal Co/Al molar ratio.

Textural and structural properties of cobalt aluminates were carried out by N_2 adsorption-desorption, XRD (morphological and crystallographic data), DRS-UV-vis (coordination and oxidation states) and FTIR spectroscopy. The reduction behavior and the total acid/basic sites of the xCoAl samples was studied by H_2 -TPR and means of pulse NH_3/CO_2 adsorption followed by subsequent TPD of NH_3/CO_2 , respectively.

In order to study glycerol APR, 0.50 g of catalyst with 0.08- 0.16 mm particles size were placed in a bench-scale fixed-bed up-flow reactor. Also, this experimental set up includes a high pressure constant pump for feeding 10 wt.% glycerol liquid solution at a rate of 0.2 mL/min. Two reaction conditions were tested, 235 °C (at 35 bar) and 260 °C (at 50 bar). Before conducting the reforming test, catalysts were reduced in situ under 10% H_2 -He flow at 600 °C for 2 h, at atmospheric pressure. The molar compositions of the gaseous products were calculated without taking into account the amount of steam, using an online gas GC. Liquid products were analyzed by gas chromatograph GC/ MS and HPLC equipped with IR detector. Selectivity to gas was calculated by TOC analysis.

3. Results and discussion

The physicochemical characteristic of the catalysts synthesized is outlined in Table 1. The solids exhibited molar ratios (Co/Al) close to the expected values, which show mesoporous metal oxide catalysts were successfully prepared by co-precipitation method. Temperature reduction profiles of the CoAl samples could be deconvoluted in four contributions. The first two peaks (below 500 °C) were assigned to the Co^{3+} to Co^{2+} and Co^{2+} to metallic cobalt reductions of the surface cobalt, respectively. The reduction to metallic cobalt of the Co^{2+} on the Co_3O_4 surface was completed between 500 and 700 °C and the high temperature peak (above 700 °C) was ascribed to the reduction of Co^{2+} in the cobalt aluminate spinel phase, which is difficult to reduce⁴.

Table 1. Physicochemical properties of reduced samples

Catalysts	Co/Al ratio ¹ (mol/mol)	Relative amount of reducible Co species (%) ²			Total acid sites ($\mu\text{mol}_{\text{NH}_3}/\text{g}$)	Total basic sites ($\mu\text{mol}_{\text{CO}_2}/\text{g}$)
		Free surface Co_3O_4	Co as Co_3O_4	Co as cobalt aluminate		
0.625CoAl	0.634	16.7	55.1	28.2	51.7	192.7
0.5CoAl	0.498	17.2	52.5	30.3	61.5	200.1
0.375CoAl	0.393	15.4	49.9	34.7	60.0	198.5
0.25CoAl	0.267	14.4	46.9	38.7	75.7	212.1

¹Calculated by ICP-OES

²Evaluated by H_2 -TPR

The XRD pattern revealed nanoparticles of crystalline spinel phases ascribable to cobalt aluminum and cobalt oxide spinel. The diffraction peaks intensity of (220) and (440) planes suggest that cobalt ions occupied both octahedral and tetrahedral sites, confirmed by DRS-UV-Vis. For reduced samples, FTIR along with XRD indicated the presence of both metallic Co and cobalt aluminate. Gibbsite, also, was found in samples with less content on cobalt, which incremented surface acidity. Glycerol APR test shows better performance for higher Co/Al molar ratio. An improvement in the selectivity to H_2 is appreciable when pressure and temperature reaction is increased. However, selectivity to gas does not change significantly.

4. Conclusions

Cobalt aluminates with different Co/Al ratio have been synthesized and tested for glycerol APR under various temperature and pressure conditions. As prepared, reduced and used samples were characterized to conclude that, activity and selectivity are potentially affected by particle size, crystalline phase and catalyst acid/basic strength. Cobalt aluminate confers more stability for the hydrothermal conditions. Nevertheless, when aluminum is in excess, undesirable aluminum hydroxide formation is observable after reduction of samples.

References

1. M. Anitha, S.K. Kamarudin, N.T. Kofli, Chem. Eng. J. 295 (2016) 119-130.
2. B. Dou, Y. Song, C. Wang, H. Chen, Y. Xu, Renewable Sustainable Energy Rev. 30 (2014) 950-960.
3. T. Pairojpiriyakul, E. Croiset, W. Kiatkittipong, K. Kiatkittipong, A. Arpornwichanop, S. Assabumrungrat, Int J Hydrogen Energy. 38 (2013) 4368-437.
4. B. Jongsomjit, J. Panpranot, J.G. Goodwin Jr., J. Catal. 204 (2001) 98-109.

Catalizadores Rh/HAP para la producción de hidrogeno mediante la oxidación parcial de metano

Z. Boukha*, M. Gil-Calvo, B. de Rivas, J.R. González-Velasco, J.I. Gutiérrez-Ortiz, R. López-Fonseca

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

1. Introducción

Los catalizadores basados en rodio se han utilizado ampliamente en la oxidación parcial de metano (POM) por su alta actividad específica y selectividad [1]. Sin embargo, el empleo de bajos contenidos de los mismos implica la preparación de sistemas con alta dispersión del metal y que ofrecen una resistencia de la fase activa a la sinterización debida a las condiciones severas de la reacción. De hecho, se probaron una variedad de soportes (Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , TiO_2 , zeolita, etc.) donde el objetivo fundamental era la obtención de una alta dispersión del metal y unas propiedades químicas adecuadas para evitar la formación de coke. En los últimos años, se están haciendo avances en la utilización de soportes con propiedades estructurales modulables que pueden crear nuevas interacciones con los centros activos y con la posibilidad de ajustar las propiedades químicas de la superficie [2,3]. En este sentido, debido a sus características estructurales y a su estabilidad térmica, la hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HAP) posee una capacidad intrínseca muy elevada para intercambiar una variedad de cationes y aniones [2,3]. Así, su aplicación como soporte catalítico ha sido de gran interés debido a sus ventajas, como la interacción y el efecto sinérgico que puede formar con la fase activa.

2. Experimental

La síntesis de hidroxiapatita (HAP) se ha llevado a cabo por precipitación en medio básico, partiendo de disoluciones de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (0,6 M) y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1 M). En condiciones de pH entre 9-10, la mezcla se ha calentado durante 16 h a 85 °C, con objeto de activar la reacción química. Posteriormente, la HAP precipitada se ha lavado con agua destilada hasta pH neutro, secado a 110 °C y calcinado a 727 °C durante 4 h. Los catalizadores Rh(x)/HAP ("x" representa el porcentaje másico de rodio) se han preparado mediante impregnación a humedad incipiente con una disolución acuosa de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Concluida la etapa de impregnación, las muestras se han secado a 110 °C, durante 12 h, y calcinado a 727 °C durante 4h. Los materiales preparados fueron caracterizados por ICP-AES, fisisorción de N_2 a -196 °C, XRD, espectroscopia FTIR, TEM, XPS, espectroscopia UV-Visible-NIR, H_2 -TPR, quimisorción de H_2 y desorción térmica programada (TPD) de dos moléculas sondas (NH_3 y CO_2) pre-adsorbidas a 40 °C. La oxidación parcial de metano se ha llevado a cabo en un reactor de lecho fijo (DI=9 mm), funcionando a presión atmosférica, a temperaturas comprendidas entre 500 y 700 °C. La mezcla reactante de flujo total de $800 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ contiene CH_4 y O_2 con una relación O/C = 1 ($19200 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$) y N_2 como gas de balance. Los catalizadores se han activado mediante reducción in situ a 727 °C durante 1 h en un flujo de 5% H_2/N_2 .

3. Resultados y discusión

En la tabla 1 se resumen los datos relativos a las propiedades físico-químicas y catalíticas de los catalizadores Rh(x)/HAP. Como cabía esperar, la adición de bajas concentraciones de rodio ($\leq 2\%$) produce una moderada pérdida de la superficie específica de HAP. Las propiedades redox de los catalizadores Rh(x)/HAP han sido evaluadas mediante TPR. Como lo muestra la Tabla 1 debido al proceso de la deshidroxilación del soporte HAP los valores del consumo total de H₂ resultan superiores, a los que cabe esperar para la reducción completa de las especies de Rh₂O₃. La Tabla 1 también ofrece información sobre el efecto de la introducción de Rh sobre las propiedades químicas de la superficie (acidez y basicidad) de los catalizadores preparados. Con referencia al soporte HAP ($2,3 \mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{m}^{-2}$), las cantidades totales de NH₃ adsorbido son muy inferiores sobre las muestras modificadas con Rh. Sin embargo, la adsorción de CO₂ muestra un comportamiento distinto siendo la muestra Rh(0,5)/HAP con la mayor densidad superficial de los centros básicos ($3,1 \mu\text{mol}_{\text{CO}_2} \text{m}^{-2}$). Los resultados de actividad, a 650 °C, de Rh(x)/HAP en la oxidación parcial de metano muestran una notable eficiencia de los dos catalizadores de bajo contenido en Rh (Tabla 1). En efecto, el catalizador más activo (Rh(1)/HAP) da lugar a valores de conversión cercanos a los predichos por el equilibrio termodinámico.

Tabla 1. Resumen de las propiedades de los catalizadores Rh(x)HAP

Catalizadores	BET	TPR	Quimisorción de H ₂			TPDs		POM a 650 °C	
	S, m ² g ⁻¹	H ₂ , mmol g ⁻¹	D _{Rh} , %	d(Rh ⁰), nm	S _{Rh} , m ² g ⁻¹	μmol NH ₃ m ⁻²	μmol CO ₂ m ⁻²	X _{CH₄}	H ₂ /CO
HAP	25,6	0,21	-	-	-	2,3	2,7	-	-
Rh0,5HAP	21,0	0,29	17	8,2	0,28	1,2	3,1	57,2	2,2
Rh1HAP	21,3	0,36	9,6	14,7	0,32	1,2	2,2	60,9	2,2
Rh2HAP	19,8	0,51	6,4	22,1	0,42	1,5	2,0	55,9	2,2

4. Conclusiones

Finalmente, debe destacarse que el comportamiento mostrado por el catalizador Rh(1)/HAP es algo superior al observado sobre un catalizador comercial de Rh (1%Rh/Al₂O₃). Los datos de actividad obtenidos muestran que el sistema Pd/HAP se presenta como una alternativa de un elevado potencial, que será óptimo con bajas cargas de rodio ($\leq 1\%$).

Agradecimientos

Los autores desean agradecer el apoyo financiero proporcionado por el Ministerio de Economía y Competitividad (CTQ2015-73219-JIN (AEI/FEDER, UE) y CTQ2016-80253-R) y el Gobierno del País Vasco (GIC IT-657-13).

Referencias

1. A. Scarabello, D. Dalle Nogare, P. Canu, R. Lanza, Appl. Catal. B Environ. 174-175 (2015) 308-322.
2. Z. Boukha, J.L. Ayastuy, J.R. González-Velasco, M.A. Gutiérrez-Ortiz, Appl. Catal. B Environ. 201 (2017) 189-201.
3. Z. Boukha, J. González-Prior, B. Rivas, J.R. González-Velasco, R. López-Fonseca, J.I. Gutiérrez-Ortiz, Appl. Catal. B Environ. 190 (2016) 125-136.

Hydrogen production by glycerol aqueous phase reforming on spinel-derived Ni/Al₂O₃ catalysts: study of the nickel speciation.

A. Morales-Marín^a, A.J. Reynoso^a, J.L. Ayastuy^{a*}, U. Iriarte-Velasco^b, M.A. Gutiérrez-Ortiz^a

^aDepartment of Chemical Engineering, Faculty of Science and Technology, UPV/EHU, Leioa, Spain

^bDepartment of Chemical Engineering, Faculty of Pharmacy, UPV/EHU, Vitoria, Spain

*Corresponding author: joseluis.ayastuy@ehu.es

1. Introduction

In the last years the worldwide production of biodiesel has been increasing, and the huge surplus of bioglycerol byproduct cannot be absorbed by traditional market usages. The Directive 2003/30/EC, requiring minimum volumes of biofuels (5.75% by 2010) in all transport fossil fuels is the main reason for this production growth¹. This ample availability has been promoting new chemical uses of glycerol, as the H₂ production, one of the most important alternative energy technologies for meeting future global energy needs. A promising alternative is aqueous phase reforming (APR) of bioglycerol. The main catalytic route of this process involves the cleavage of C-C bonds as well as C-H and O-H bonds, thus a efficient catalyst must promote these scissions as well as the WGS reaction for the removal of adsorbed CO species, and must be inactive in the C-O bond cleavage and hydrogenation of adsorbed CO or CO₂². In this study, stoichiometric nickel aluminate spinel (NiAl₂O₄) has been synthesized by basic coprecipitation, and the effect of the reduction temperature on the catalytic behavior in glycerol APR has been investigated with the aim to find the best nickel speciation for high activity and selectivity to H₂. Also, the stability of the catalysts has been discussed in function of the nickel-aluminum interaction degree.

2. Experimental

NiAl₂O₄ (33 wt.% Ni) was synthesized by coprecipitation method at basic conditions (pH 8), calcined in static air at 850 °C for 4 h with heating rate of 10 °C /min. The as-prepared sample (named NiAl-c) was reduced at established temperature (T_{red}) in H₂ flow, (samples named NiAl-T). An extensive characterization has been carried out by a wide number of techniques (XRD, UV-visible-NIR DRS, TPR, acidity, basicity, etc.), for as-catalysts and used ones. Catalytic performance of the precursors reduced at different T_{red} was studied on APR of a synthetic stream of 10 wt.% of glycerol, in a bench-scale fixed-bed up-flow reactor using 0.5 g of catalyst (LHSV=0.4 mL·min⁻¹). The reaction products were cooled at 5 °C and the two phases separated; the non condensed gas was analyzed using an online gas chromatograph, while the liquid products were collected and off-line analyzed either by GC, HPLC, and TOC. APR reaction was carried out at three different temperature and pressure conditions, as follows: (1) 235 °C, 35 bar; (2) 250 °C, 45 bar; (3) 260 °C, 52 bar.

3. Results and discussion

Most relevant physicochemical properties are shown in Table 1. The BET specific surface area (S_{BET}) slightly decreased as increasing T_{red}, due to a nickel assisted decrease of the alumina surface³. NiAl-850 has the lowest S_{BET} with a decrease of 24% respect to NiAl-c. Pore volume (V_p) values did not presented important changes, while pore diameter (d_p) showed slightly higher values at elevated T_{red}, suggesting a blockage of

the smallest pores. Reduction at high T_{red} presented higher consumption of H_2 , due to reduction to Ni^0 of all nickel species, which was corroborated by the XRD analysis where NiAl-850 exhibited diffraction peaks from metallic nickel and γ -alumina phase (JCPDS 79-1558), while peaks from spinel phase were not found, as shown in Figure 1. The XRD of the post-reaction sample (NiAl-850-U) displayed diffraction peaks from Ni^0 , γ -alumina and boehmite phase, formed by transformation of γ -alumina at hydrothermal conditions.

Table 1. Textural, structural and chemical characteristics of the catalysts.

Sample	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_p ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	d_p (nm)	$d_{NiAl_2O_4}$ (\AA)	Ni reduced (%)
NiAl-c	98.4	0.27	8.0	8.9	0
NiAl-300	96.4	0.28	8.1	9.9	1.6
NiAl-450	94.2	0.28	8.3	9.2	4.2
NiAl-600	82.5	0.26	8.7	9.8	18.8
NiAl-700	79.6	0.28	10.5	9.1	54.3
NiAl-850	73.9	0.30	12.1	n.d.	99.8

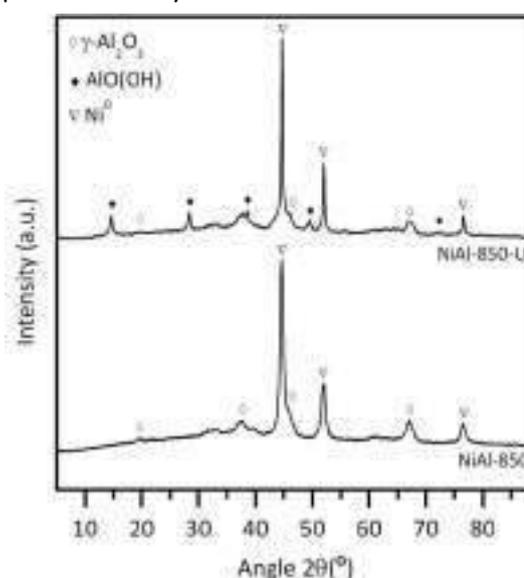


Figure 1. XRD spectra for As-NiAl-850 and used in APR.

The highest activity to H_2 was found for NiAl-850 sample, with a H_2 concentration on the gas product of 25, 31 and 31% (dry basis), and 37, 60 and 80% of conversion to gas, at reaction condition (1), (2) and (3) respectively. H_2 concentration on the gas product increases with T_{red} . NiAl-700 presented a H_2 concentration on the gas product of 16, 20 and 23% and conversion to gas of 31, 44, and 61%, for reaction condition (1), (2) and (3) respectively. A significant decrease of conversion to gas was seen on samples reduced at $T_{red} < 700$ °C; NiAl-450 and NiAl-300 samples exhibited very small H_2 production, which is due to a shortage of reduced Ni sites in the surface, as they are in the $NiAl_2O_4$ lattice.

4. Conclusions

From $NiAl_2O_4$ catalytic precursor, the desired active phase for APR (Ni^0) can be obtained at reduction temperatures ≥ 700 °C, leading to surface Ni^0 . Sample speciation is significantly influenced by T_{red} , as confirmed by characterization analysis. The catalysts reduced at 700 °C and 850 °C presented significant production of H_2 and almost insignificant presence of CO on the stream. Nevertheless, this catalyst also presents important production of CO_2 . Finally it been noticed that some of the γ -alumina present on the sample is transformed to boehmite at reaction conditions.

References

1. R. Ciriminna, C.D. Pina, M. Rossi, M. Pagliaro, Eur. J. Lipid Sci. Technol. 116 (2014) 1432-1439
2. N.D. Subramanian, J. Callison, C.R.A. Catlow, P.P. Wells, N. Dimitratos, Int. J. Hydrogen Energy. 41 (2016) 18441-18450
3. C.H. Bartholomew, Appl. Catal., A. 212 (2001) 17-60

Acknowledgements: The authors wish to thank the financial support provided by the Spanish MINECO (ENE2013-41187-R and BES-2014-069965).

Beta zeolite and mayenite as catalysts for the trichloroethylene oxidation

**Adriano Intiso,^a Jesús A. Gracia Soguero,^b Federico Rossi,^a Antonio E. Palomares Gimeno,^b
Joaquín Martínez-Triguero,^{b*}**

^a *University of Salerno, Department of Chemistry and Biology "A. Zambelli", Salerno, Italy*

^b *Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, España*

* *Joaquin Martinez-Triguero: jomarti@itq.upv.es*

1. Introduction

Trichloroethylene (TCE) is a chlorinated solvent that belongs to the class of dense non aqueous phase liquids (DNAPLs) pollutants. The physical and chemical properties of DNAPLs, including their relatively low solubility, high specific density and the attitude to remain sorbed to organic materials make their removal from polluted sites extremely difficult¹. In the last years, several remediation techniques have been developed for the removal of TCE. Catalytic oxidation was an interesting method since it allowed to work at low temperatures (250-550 °C) with a great reduction of energetic costs². In this work, we used mayenite and H-beta zeolite as catalysts for the oxidation of gaseous TCE. Moreover the effect of metal loading (copper) in the catalytic activity was also investigated.

2. Experimental

Experiments were carried out at atmospheric pressure in a quartz fixed bed reactor. Catalytic oxidation reactions were carried out at different temperature, between 150 °C and 550 °C in steps of 50 °C. The inlet mixture, composed by trichloroethylene (1000 ppm) and dry air, was introduced into the reactor at 400 mL/min (Gas Hourly Space Velocity, GHSV = 12.000 h⁻¹)³. Mayenite, Cu-mayenite, H-beta zeolite and Cu-beta zeolite were the tested materials in the TCE oxidation reaction.

The organic compounds of the gas flow were analysed with a Varian 3630 GC equipped with a HP-5 column and with a flame ionization detector. CO and CO₂ were analysed with a thermal conductivity detector. Cl₂ and HCl were absorbed in a solution containing NaOH 0.0125 M. The concentration of the absorbed Cl₂ was determined by titration and the HCl concentration was measured using an ion selective electrode. Blank experiments were made in the same conditions without the presence of the catalyst for all the investigated temperatures.

3. Results and Discussion

The catalysts have been evaluated for the oxidation of trichloroethylene by monitoring the conversion as function of the temperature (light-off curve). Fig. 1a shows these results for a blank experiment, for a commercial acid beta zeolite and for mayenite. For all the catalysts investigated at low temperatures we could not observe degradation of the chlorinated compound. As it can be seen, mayenite showed better performance (T_{50%} = 450 °C) in the trichloroethylene oxidation than that achieved with the H-beta zeolite. Blank experiments, performed without catalysts, have shown a low TCE conversion at 550 °C. Concerning mayenite this results is consistent with the temperature dependence of the material activity; as reported in

previous works ⁴, mayenite, at higher temperatures, interacts with the atmospheric O₂ to form reactive oxygen species (O²⁻, O⁻, O₂²⁻) that, in turn, can react and oxidize TCE to CO₂.

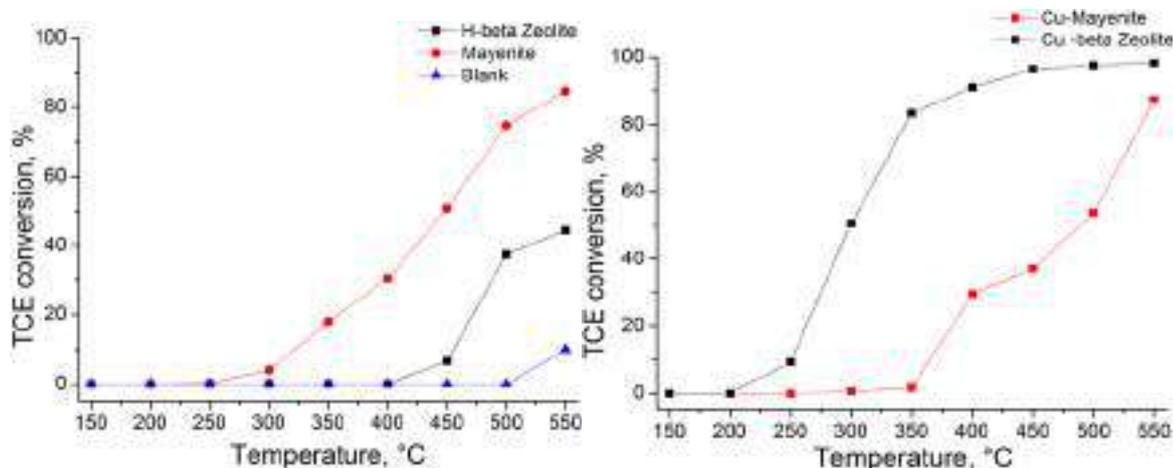


Figure 1a (left). TCE conversion in a blank experiment, with a H-beta zeolite and mayenite. **Figure 1b (right).** TCE conversion for Cu-mayenite and Cu-beta zeolite (3wt%Cu)

Fig. 1b presents the results obtained for Cu-mayenite and Cu-beta zeolite, both loaded with the same amount of the metal. As clearly shown Cu-beta zeolite had a better activity ($T_{50\%} = 300\text{ °C}$, $T_{90\%} = 400\text{ °C}$) than Cu-mayenite. These data show that only the addition of copper by wet impregnation can substantially improve the activity of the beta zeolite. For mayenite, the presence of the metal did not improve the catalytic activity of the material, probably due to its lower specific surface area in which copper is present as bulk species on the mayenite structure, preventing the interactions of the metal with the active species.

4. Conclusions

In this work we have studied the catalytic activity for the TCE oxidation of mayenite and H-beta zeolite. Moreover Cu-mayenite and Cu-beta zeolite, prepared starting from the precursor materials, were also tested. Concerning the pure catalyst mayenite (50% at 450 °C) showed better performances than H-beta zeolite (<50 % at 550 °C). The high performances of the catalyst could be connected to its oxidative properties due to the presence of O²⁻ and O₂²⁻ anions sites that favour the oxidation of TCE ⁵.

On the contrary Cu-beta zeolite (90 % at 400 °C) presents higher activity than mayenite loaded with the same amount of copper. This can be related with an optimum combination of high surface area and the acid properties of zeolite with the redox properties of copper.

References

1. Russell HH, Matthews JE, Guy WS (1996) TCE removal from contaminated soil and ground water. In: EPA Environmental engineering sourcebook. Ann Arbor Press, Inc
2. A. Aranzabal, B. Pereda-Ayo, M. Pilar González-Marcos, J.A. González-Marcos, R. López-Fonseca, J.R. González-Velasco, Chem. Pap. 68 (2014) 1169–1186
3. N. Blanch-Raga, A.E. Palomares, J. Martínez-Triguero, S. Valencia, App. Cat. B: Environ. (2016) 90-97
4. M. Teusner, R.A. De Souza, H. Krause, S.G. Ebbinghaus, B. Belghoul, M. Martin, J. Phys. Chem. C. 119 (2015) 9721–9727
5. R. Cucciniello, A. Intiso, S. Castiglione, A. Genga, A. Proto and F. Rossi, App. Cat. B: Environ. 204 (2017) 167-172

Optimización de catalizadores de Cu para la conversión de etanol a butanol

C. Lopez-Olmos,^a M.V. Morales,^b A. Guerrero-Ruiz,^b I. Rodríguez-Ramos^{a,*}

^a Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain

^b Dpto. Química Inorgánica y Técnica, Facultad de Ciencias UNED, 28040 Madrid, Spain

*Autor principal: irodriguez@icp.csic.es

1. Introducción

El interés en la producción de 1-butanol ha crecido debido a su aplicación como materia prima de productos químicos, en la industria de pinturas y disolventes, y sus óptimas propiedades que lo convierten en una prometedora alternativa al etanol como sustituto de los combustibles fósiles.¹⁻² El etanol puede condensarse en hidrocarburos C4 y en particular en 1-butanol mediante la reacción de Guerbet, proceso en cascada con: deshidrogenación de etanol en acetaldehído, condensación aldólica de acetaldehído en crotonaldehído e hidrogenación de crotonaldehído a 1-butanol.² El proceso industrial de Guerbet emplea catalizadores homogéneos, aunque las investigaciones recientes se centran en su heterogeneización. Mientras que las reacciones de hidrogenación/deshidrogenación requieren catalizadores metálicos fácilmente heterogeneizables, la condensación aldólica es más difícil de aplicar sobre óxidos metálicos básicos sólidos. Los óxidos de metales alcalinotérreos son adecuados para la condensación de etanol en 1-butanol debido a sus propiedades básicas.³⁻⁵ El cobre se ha estudiado como componente metálico para catalizar la reacción de Guerbet ya que su presencia reduce la temperatura necesaria para la reacción.^{1,4} En este estudio se ha utilizado un soporte carbonoso inerte y no poroso, grafito de alta área superficial (HSAG), para dispersar las fases activas (óxidos metálicos básicos y precursores metálicos reducidos) maximizando el número de centros superficiales expuestos y favoreciendo su interacción.⁶

2. Experimental

Se prepararon los catalizadores MgO/HSAG, Cu/HSAG, Cu/MgO-HSAG, Cu/BaO-HSAG y Cu/ZnO-HSAG (proporción atómica Cu/óxido básico 1:2) por impregnación incipiente con disoluciones acuosas del correspondiente nitrato metálico. Previamente, MgO-HSAG y BaO-HSAG fueron tratados a 600°C durante 3 h en atmósfera de helio, antes de la adición de 5% en peso de Cu. Se prepararon dos muestras adicionales de Cu/MgO-HSAG usando acetato de Cu como precursor (Cu(ac)/MgO-HSAG) y por co-impregnación de una disolución de nitratos de cobre y magnesio (Cu-MgO/HSAG). Los catalizadores se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). La condensación catalítica de etanol se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo en fase gaseosa a 230°C y 50 bar en flujo continuo. Los catalizadores (0,5 g) se redujeron in situ con hidrógeno a 300°C durante 1 h antes de reacción. Para todos los experimentos, la mezcla de alimentación consistió en 50 mL_{STP}/min de He y 0,02 mL/min de etanol introducido con una bomba de HPLC. Los productos condensados se recogieron y analizaron por cromatografía de gases (GC), mientras que los productos gaseosos se analizaron por GC en línea.

3. Resultados y discusión

Los resultados obtenidos con las diferentes muestras preparadas se muestran en la Tabla 1. Los ensayos preliminares con el soporte HSAG y con los óxidos básicos depositados en este muestran que estos son

inactivos en las condiciones de reacción utilizadas (ver MgO/HSAG en la Tabla 1). La muestra Cu/HSAG presenta una alta actividad para la conversión de etanol pero hacia productos no deseados. Sin embargo, los catalizadores de Cu dopados con los óxidos metálicos presentan rendimientos hacia el 1-butanol según el siguiente orden: Cu/MgO-HSAG > Cu/BaO-HSAG > Cu/ZnO-HSAG. Con el sistema Cu/MgO-HSAG se observó una mejora en el rendimiento a 1-butanol cuando se cambió la sal precursora de Cu (nitrato vs. acetato) o bien el método de preparación (co-impregnación). Para todos los experimentos, la conversión y la selectividad son prácticamente constantes a lo largo del tiempo de reacción, formándose acetaldehído, etileno, dietoxietano y 2-butanona como subproductos principales.

Tabla 1. Condensación de etanol a 230°C y 50 bares tras 24 horas de reacción.

	MgO/HSAG	Cu/HSAG	Cu/BaO-HSAG	Cu/ZnO-HSAG	Cu/MgO-HSAG	Cu(ac)/MgO-HSAG	Cu-MgO/HSAG
Conv. EtOH (%)	0.83	42	28	33	31	27	28
Select. 1-Butanol (%)	0	1	13	6	18	25	24
Rendimiento a 1-butanol (%)	0	0.4	3.6	2.0	5.6	6.8	6.7

Se estudió el efecto de la temperatura de reacción usando Cu/MgO-HSAG como catalizador, en el intervalo de 170-300°C para 0,02 mL/min de EtOH. La conversión aumenta con el aumento de la temperatura alcanzando un valor de 70% a 300°C. Sin embargo, la selectividad a 1-butanol disminuye levemente a 14% a esta temperatura. Los valores más altos de selectividad se alcanzan a 230°C, pero los rendimientos aumentan como se indica en la Figura 1. Se está realizando la caracterización de los catalizadores para relacionar las propiedades superficiales y su comportamiento catalítico.

4. Conclusiones

El cobre metálico puede ser promovido por óxidos básicos dispersados sobre soportes grafiticos, siendo la presencia de estos dos componentes necesaria para condensar el etanol en 1-butanol. Los catalizadores soportados sobre óxidos básicos-HSAG y especialmente Cu/MgO-HSAG muestran buena estabilidad y muy baja desactivación durante 24 h. Se observa un aumento del rendimiento hacia 1-butanol (aumento de la conversión de etanol y una pequeña disminución de la selectividad hacia 1-butanol) al aumentar la temperatura de reacción.

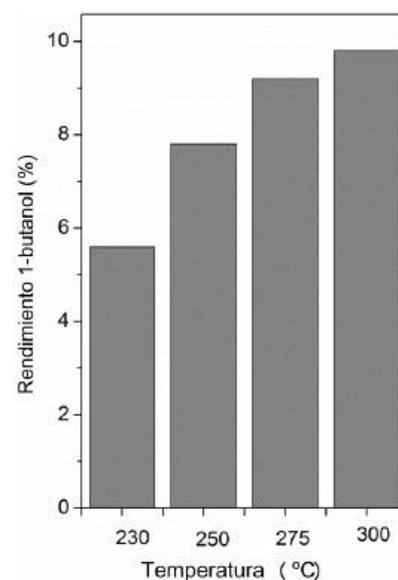


Figura 1. Rendimiento a 1-butanol en función de la temperatura para Cu/MgO-HSAG.

Referencias

1. J.H. Earley, R.A. Bourne, M.J. Watson, M. Poliakoff, *Green Chem.*, 2015,17, 3018-3025.
2. A.S Ndou, N. Plint, N.J. Coville, *Appl. Catal. A.*, 2003, 251, 337-345.
3. D.L. Carvalho, R.R. de Avillez, M.T. Rodrigues, L. E.P. Borges, L.G. Appel, *Appl. Catal. A.*, 2012, 415-416, 96-100.
4. T. Riittonen, K. Eränen, P. Mäki-Arvela, A. Shchukarev, A-R. Rautio, K. Kordas, N. Kumar, T. Salmi, J-P. Mikkola, *Renew. Energy*, 2014, 74, 369-378.
5. H. Aitchison, R.L. Wingad, D.F. Wass, *ACS Catal.*, 2016, 6, 7125-7132.
6. A. Guerrero-Ruiz, P. Badenes, and I. Rodriguez-Ramos, *Appl. Catal. A*, 1998, 173, 313-321.

Enhanced reactivity on bimetallic nanoparticles: Evidences of electronic interactions

Juan Pedro Holgado, Fátima Ternero, Alfonso Caballero

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla y Dpto. de Q. Inorgánica (CSIC), Avda. Américo Vespucio, 49, 1092 Seville, Spain.

1. Introduction

Nanoscale materials are considered one of the key materials of the XXI century. Due to their nanosize, they present different properties with respect to the bulk materials, what result in numerous applications in many fields. In particular, metal or oxide nanoparticles have outstanding chemical and physical properties that make them interesting for their use in a number of research areas, such as active components of supported metal catalysts (1). Among nanomaterials, and in the area of catalysis, bimetallic nanoparticles are becoming of increasing interest due to the distinct properties they may present with respect to their monometallic counterparts. In particular, core@shell morphologies could have their external shell affected by electronic transfer from inner atoms forming the core.

In this context, it has been found that bimetallic systems of interest to catalysis are not limited to combinations of metallic elements that are highly miscible in the bulk. For instance, although the bulk binary phase diagram of Au and Ni has a large miscibility gap, it has been found (2), that the formation of a surface alloy of Au on Ni(110) and Ni(111) is energetically favorable. On the same context, Au/Co nanoalloys preparation have been reported (3) although Au/Co binary system is a typical phase-separation system in a bulk phase diagram. This alloy formation would influence the chemical and reactivity properties of such particles.

2. Experimental

Monometallic Au, Ni, Co and bimetallic Au-Ni and Au-Co NPs were prepared by a minor modification of a previous recipe (4) based on the chemical reduction of metal-complex by a polyalcohol present in an organic solvent. Preparation of all NPs has been carried out under practically identical conditions, to ensure a particle size and distribution as similar as possible. After preparation of NPs, those were separated by centrifugation and purified several times by precipitation/redispersion method. Au/CeO₂, Ni/CeO₂, Co/CeO₂, plus Au-Ni/CeO₂ and Au-Co/CeO₂ catalysts were prepared by deposition of a suspension of nanoparticles onto a commercial high surface area Cerium oxide using a method similar to that of impregnation at incipient wetness. Finally, the solids were calcined in O₂ (3%)/He at 773K. In order to compare the catalytic performance of these catalysts, and given the different atomic weights of the active phase (metal = Au, Ni, Co), we have prepared all the samples with an equal number of metallic atoms per gram of support. Reaction was carried out in a tubular reactor ("U" shaped), using 35 mg of catalysts between two pompons of quartz wool. Mixtures of gases consisted of CO (1% vol.), O₂ (3% vol.), diluted in He up to a total flow of 30 ml/min.

3. Results and discussion

Analysis of prepared nanoparticles (from SEM images) show spherical shapes with a size very similar in all cases (6 ± 2 nm) and a narrow size distribution. After their deposition onto the CeO₂ support, particle size analysis resulted in a value of ca 10-12 nm for metallic NPs, showing also a very narrow distribution of the particles, what let us assume that possible differences found in the reactivity would not be due to particle size.

Analysis of the bimetallic samples by Near Ambient Photoelectron spectroscopy (NAP) and DRIFTS the atoms distribution on the Au-Ni/CeO₂ and Au-Co/CeO₂. This atoms distribution corresponds, with a core@shell structure for Au-Ni where Ni atoms are located in the shell and gold in the core, but seems to indicate a cobalt enriched Co-Au alloy with mostly Co atoms exposed in the outer surface.

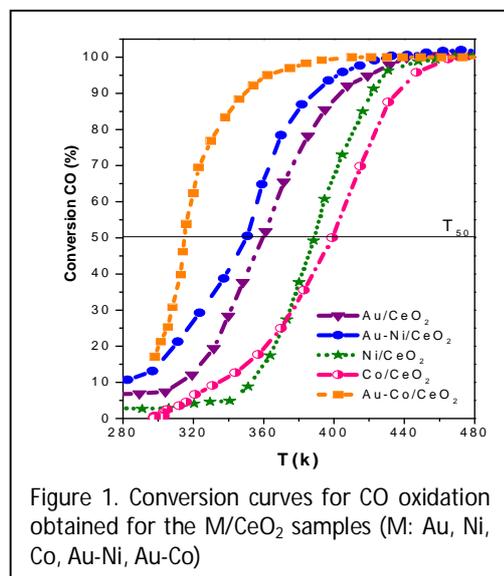


Figure 1 shows the conversion curves for CO oxidation obtained for the M/CeO₂ samples (M: Au, Ni, Co, Au-Ni, Au-Co). Au/CeO₂ show a lower T₅₀ (360K), than Ni/CeO₂ or Co/CeO₂ as expected for this type of catalysts and CO oxidation reaction. Nevertheless, Au-Ni/CeO₂ (T₅₀ = 350K) and Au-Co/CeO₂ sample (T₅₀ = 316K) catalyst shows a T₅₀ shifted to lower temperature than Au/CeO₂ (360K).

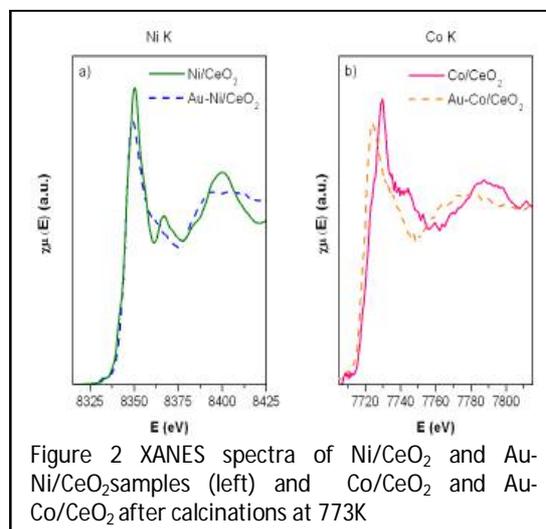
As the number of gold atoms in the surface is smaller than those of the monometallic Au/CeO₂ sample, this improved reactivity is reflecting some type of synergic interaction between the Ni-Au or the Co-Au atoms. Nevertheless, more data on the distribution of Au-Ni and Au-Co atoms in the particles is needed to fully ascribe that synergetic effect.

A combined analysis of data coming from conventional XPS, DRIFTS (using CO adsorption as a probe molecule) and X-ray absorption spectroscopy, reflects a change in the occupancy of the Ni3d (or Co3d) levels, such as the in the intensity of the

“white line” observed in the XANES spectra. All data together fit with the proposed electronic transfer from Au atoms to NiO(CoO), originating surface Ni/Co⁽²⁻⁶⁾⁺ species.

4. Conclusions

In this study, five catalysts (Au, Ni and Co monometallic and two Au-Ni and Au-Co bimetallic) have been prepared from colloidal suspensions of nanoparticles to ensure a precise control of their physicochemical characteristics (size, composition). This set of five samples have been fully characterized and tested, as a probe of the metallic interaction, for CO + O₂ reaction. Both bimetallic catalysts (Au-Ni/CeO₂ and Au-Co/CeO₂) present an enhanced reactivity respect to the monometallic Au/CeO₂, Ni/CeO₂, or Co/CeO₂ when tested under identical conditions. “Operando like” characterization of Ni/Au or Co/Au atoms into the bimetallic particles allowed us to determine that AuNi catalysts present a core-shell distribution whereas AuCo seems to adopt mostly an alloy structure, but in both cases Ni or Co surface atoms are influenced by an electron donation from inner/adjacent Au atoms. We postulate that this electronic transfer is responsible of the enhanced activity found on these bimetallic catalysts.



References

- 1 Bell, A. T., The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis. *Science* **2003**, 299(5613), 1688-1691.
- 2 Nielsen, L. P.; Besenbacher, F.; Stensgaard, et al. *Physical Review Letters* **1993**, 71(5), 754-757.
- 3 Guzzi, L., Bimetallic nano-particles: Featuring structure and reactivity. *Catal Today* **2005**, 101(2), 53-64.
- 4 Winnischofer, H.; Rocha, T. C.; Nunes, W. C.; Socolovsky, L. M.; Knobel, et al.. *Acs Nano* **2008**, 2(6), 1313-1319.

Microspectroscopic Characterization of Tailored Body Catalysts used in Bio-oil Upgrading at the Pilot Plant Scale

Ana M. Hernández-Giménez, Klaartje Houben, Marc Baldus, Rosa M. Danisi, Pieter C. A. Bruijninx, Bert M. Weckhuysen*

*Inorganic Chemistry and Catalysis, Debye Institute for Nanomaterials Science, Utrecht University, 3584 CG, The Netherlands; *Corresponding author: b.m.weckhuysen@uu.nl*

1. Introduction

Bio-oils from lignocellulose can be upgraded via a series of catalytic processes including pyrolysis, intermediate deoxygenation and hydrodeoxygenation steps. Here, we report on the characterization of fresh, spent and regenerated tailored zeolite-based catalysts applied in bio-oil pyrolysis and deoxygenation at the pilot plant scale to get insight into possible modes of deactivation. Using microspectroscopic, spatially-resolved imaging techniques the distribution of individual components over the catalyst bodies is resolved. Furthermore, coke formation, which is held to be mainly responsible for catalyst deactivation, is analyzed by post-mortem examination with both micro-spectroscopic and bulk analytical techniques. The aim of this work is to assess the origin of deactivation of tailored zeolite extrudates exposed to bio-oil upgrading with the goal to optimize the catalyst lifetime and develop proper regeneration procedures.¹

2. Experimental

Catalyst extrudates were studied by a combination of bulk and spatial (microscopic) characterization techniques. Characterization includes: adsorption studies to determine the remaining textural integrity (Ar physisorption), catalyst structural integrity (XRD), acidity (NH₃-TPD), aluminum coordination (²⁷Al MAS NMR), thermogravimetric analysis (TGA); spatial characterization of catalyst acidity, measured via selective staining with 4-fluorostyrene oligomerization reaction with UV-Vis microscopy², and of coke deposition with confocal fluorescence microscope (CFM) aided by UV-Vis and IR microscopy.

3. Results and discussion

Extensive bulk and spatial characterization was carried on catalyst extrudates in order to determine the location and role of the individual components (e.g. zeolite and binder) that compose the catalyst body. Post mortem examination showed extensive carbon deposition on the surface and inside the catalyst extrudates. The observed concentration profiles illustrate that diffusion limitations lead to an egg-shell distribution of the coke. The coke nature, which proved highly heterogeneous within the catalyst body, was analyzed by CFM (Figure 1), and UV-Vis, FT-IR and Raman microscopies. Naphthalene and anthracene-like species³ (450-550 nm) were found to be co-localized with the zeolite crystals in the extrudate, and especially strongly hydrogen-deficient poly-aromatics (> 550 nm) had accumulated more on the edges and external surface, where the binder is thought to be more concentrated. Ar physisorption studies revealed a loss of the textural properties of the catalyst after reaction as a result of coke formation. The structural integrity of the catalysts was found to be reasonably well preserved after reaction, as shown by XRD, despite observed signs of dealumination and coke insertion within the catalyst framework. Furthermore, NH₃-TPD studies showed severely diminished acidity again as a result of coke formation. Notably, the original characteristics of the catalyst could be to a large extent restored by applying a proper regeneration procedure.

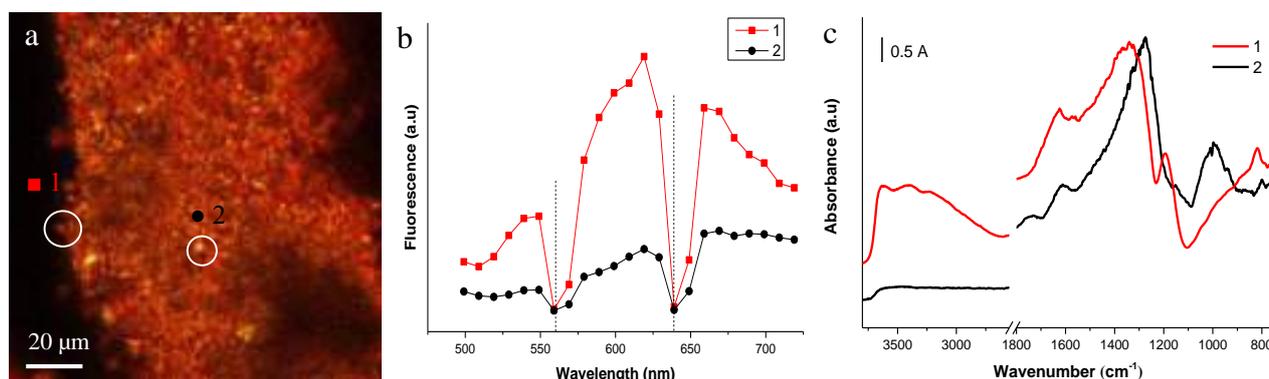


Figure 1. (a) CFM image of the cross section of a spent catalyst sample ($\lambda_{\text{ex}} = 488, 561, 642$ nm (dashed lines), detection 498–720 nm) with corresponding spectral information (b) of species highlighted in red (1), located on the shell, and in black (2), placed in the core. (c) FT-IR spectra of points 1 and 2 obtained with IR microscopy. Species on the shell (1) present larger composition of condensed poly-aromatics regarding species in the core (2).

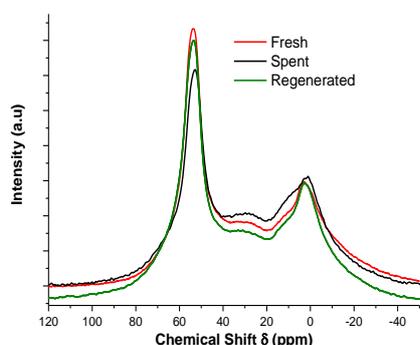


Figure 2. ²⁷Al MAS NMR spectra of fresh (red), spent (black) and regenerated (green) catalyst. $\pi/12$ ²⁷Al pulse excitation source (0.87 μ s), MAS 18kHz, T_{set} 298 K.

The loss in acidity correlated with changes in the coordination of aluminum species alongside the fresh and spent catalysts, as determined by solid-state NMR. ²⁷Al Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance (MAS) (Figure 2) and ²⁷Al MQMAS NMR analyses show a decrease of tetrahedral Brønsted acidic aluminum species (Al^{IV}) in the spent sample, as evidenced by the decrease in intensity of the signal at ca. 53 ppm. More intense Lewis acidic penta-coordinated species appeared though at ca. 30 ppm. Octahedrally coordinated Al^{VI} (at ca. 0 ppm) species associated to both the zeolite and the binder became more abundant upon reaction. Upon regeneration of the catalyst, most of the lost Brønsted acidity was recovered, however.

4. Conclusions

Systematic examination with a combination of micro-spectroscopic and bulk techniques showed the distribution of individual components of a tailored zeolite-based bio-oil upgrading catalyst over the shaped catalyst bodies. Pore blockage by coke formation was found to be the main cause of deactivation, with the coke distributed in an egg/shell manner over the catalyst body. Analysis of the individual components of the spent catalysts allowed for the zeolite and binder domains to be correlated with the formation of different carbonaceous species: large poly-aromatics are mainly formed on the zeolite surroundings while shorter-wavelength species preferably form on the binder domains. Furthermore, a link was established between the location and nature of the coke species and the drop of (Brønsted-type) acidity, which is closely related to changes in Al coordination number, as determined by solid-state NMR.

References

1. <http://www.cascatalbel.eu/>
2. L. R. Aramburo, S. Wirick, P. S. Miedema, I. L. C. Buurmans, F. M. F. de Groot, B. M. Weckhuysen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 6967–69733.
3. M. Guisnet, P. Magnoux, *Appl. Catal. A Gen.* 212 (2001), 83–96.

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF MACROSCOPIC CARBON NANOTUBE FIBRE BY HETEROGEOUS CATALYSIS.

V. Reguero,^a B. Alemán^a, B. Mas^a J.J. Vilatela^{a,*}

^a IMDEA Materials, Getafe, Spain

*juanjose.vilatela@imdea.org

1. Introduction

This work discusses the heterogeneous reaction of synthesising carbon nanotube (CNT) fibre by chemical vapour deposition (CVD), which is one of the most promising new materials due to the excellent combination of macroscopic properties (mechanical, electrical and thermal) and its particular hierarchical structure. Understanding the chemistry of the catalytic reaction is the first and most important step for controlling the synthesis of macroscopic fibres. Furthermore, the importance of the main elements as sulphur iron and carbon is evaluated, as well as its interaction, promoting the extrusion of controlling long-CNTs.

2. Experimental

CNT fibres are synthesised by direct spinning from the gas phase with floating catalyst. The reaction is carried out in hydrogen atmosphere at 1250°C, using different precursor feed rate (1.5 – 6 ml/h), carrier hydrogen flow and drawing winding rates up to 50m/min. Catalyst and fibre structure are measured by XDR (WAXS and SAXS), the spectra was performed in ALBA synchrotron. The isotropic contribution is measured by BET and BJH (gas adsorption). Further confirmation is extracted from XPS and SEM images. Raman spectra provides the information related to the type of tubes in terms of number of layers. Confirming by TEM micrographs. CNT chiralities are directly measured by electron diffraction from isolated CNT or small bundles.

3. Results and discussion

The reaction control is the main results of this work, which is divided in different stages (figure1a). Role of sulphur in the CVD reaction is the responsible for controlling the type of tubes in terms of number of layer, allowing to tune the CNT from SWCNT to MWCNTs (figure1b), producing Kilometres of continuous fibre (figure 1c)[1]. Changing the previous theories establishing models based on simple particle coarsening. Controlling type of CNTs, permit us to produce SWCNT fibre for studying the distribution of CNT chiralities, showing the predominance of armchair-metallic SWCNTs probed by Raman spectroscopy and electron diffraction pattern. Microstructure is adjustable increasing the draw ration up to 50m/min. [2]

It is studied in detail the catalyst structure and composition, defining the position in the isothermal section of C-Fe-S ternary diagram and the role of interfacial energies (figure 1d). Allowing to explain; the low proportion of active catalyst particles in the direct spinning process (<0.1%) and stabilizing the edge of the emerging CNT and controlling the carbon diffusion in the iron catalyst particle, respectively [1].

Growth model is explained during this chapter, active and inactive catalyst are following different route that is analysed in detail. Furthermore, thermodynamic studies suggest a Fe FCC core surrounded by a liquid Fe-S shell, when temperature exceeded 1000°C. The results presented here provide clue aspects in terms of CNT growth from liquid catalyst (figure 1e)[3].

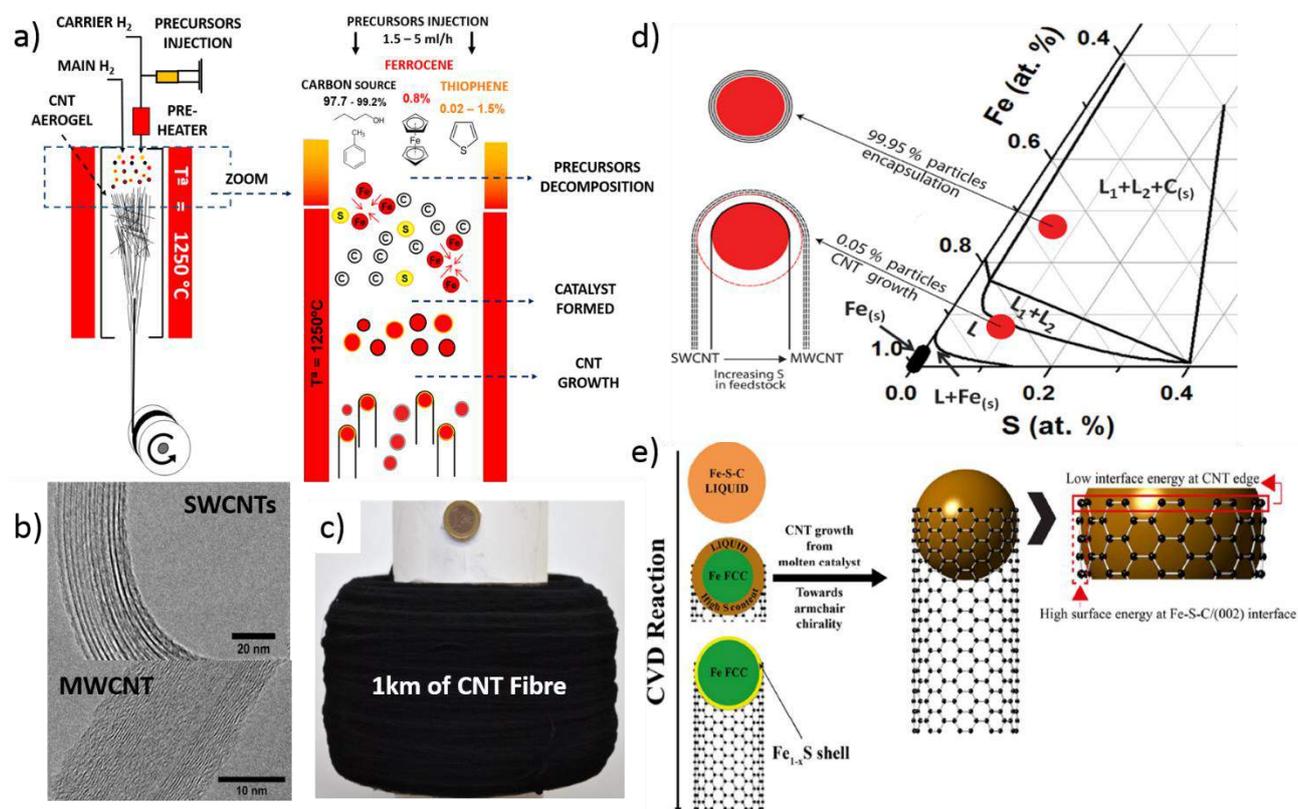


Figure 1. (a) Schematic representation of the direct CNT fibre process showing the aerogel formation. (b) Electron micrograph of CNT fibres showing the effect of increasing sulphur precursor, synthesizing CNTs from SW to MWCNT. (c) Photograph of a bobbin with approximately one kilometre of CNT. (d) Isothermal section of the Fe-C-S phase diagram at 1400 °C showing the location of inactive catalyst particles based on experimentally approximated composition and where active catalyst composition and CNT growth are expected. (e) Schematic showing the growth of the CNT from a core FCC Fe and Fe-S shell catalyst particle.

4. Conclusions

It is possible to synthesise continuous CNT fibres on a kilometre scale with control of the CNTs in terms of number of layers from SWCNT to MWCNT by adjusting the concentration of S precursor in the reaction. Liquid catalyst particles are synthesised the CNTs and post-spinning catalyst particles are analysed. Catalyst structure suggests a Fe FCC core surrounded by a liquid Fe-S shell, according to thermodynamic calculations. The presence of sulphur in the catalyst is critical. Controlling the carbon diffusion in the catalyst, stabilized the edge of the nascent CNT and rejected the carbon from the catalyst forming the graphitic layers. Analysing SWCNTs fibre is found the inherent predominance of metallic and high chiral angle CNTs. The distribution of chirality matches with the theoretical predictions for CNTs produced by a molten catalyst.

References

1. V. Reguero, B. Aleman, B. Mas, J.J. Vilatela *Chemistry of materials* 26 (2014) 3550-3557.
2. B. Aleman, V. Reguero, B. Mas J.J. Vilatela *ACS Nano* 9 (2015) 7392-7398.
3. B. Aleman, M.M Bernal, B. Mas, E.M Pérez, V. Reguero, G. Xu, Y. Cui, J.J Vilatela. *Nanoscale* 8 (2016) 4236-4244.

Investigation of the effect of VO_x/ZrO_2 structure on the catalytic activity in cyclohexene epoxidation

Sanaa EL-KORSO*, Sumeya BEDRANE, Abderrahim CHOUKCHOU-BRAHAM*, Redouane BACHIR

Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique, Faculté des Sciences, Université de Tlemcen, Algeria

**Corresponding author: sana.korso@mail.univ-tlemcen.dz.*

1. Introduction

Alkene epoxidation is a very useful reaction in industrial organic synthesis. The resultant epoxides are essential precursors in the synthesis of various important substances such as plasticizers to perfumes and epoxy resins^{1, 2}. Today, the new trend is moving towards the use of heterogeneous catalysts in the selective epoxidation of olefins. Structural characterization of supported vanadate species is of key importance, as the variation in the catalytic activity with the support can be partly attributed to the structure of vanadate species dispersed on the surface of various supports³. In the present study, various zirconia-supported VO_x systems were prepared by impregnation. Their catalytic performances were tested in the cyclohexene epoxidation by tert-butylhydroperoxide.

2. Experimental

Vanadium oxide catalysts were prepared by impregnation of ammonium metavanadate on zirconia with a metal loading of 5 wt.%. Further thermal treatment led to $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$ (5VZr-1) upon calcination at 400 °C and VO_2/ZrO_2 (5VZr-2) upon calcination at 400 °C, followed by reduction at the same temperature. The third compound 5VZr-3 underwent further heat treatment at 800 °C, under argon. The effect of high temperature treatment on the structure of materials as well as on the catalytic properties of vanadate species was investigated in the epoxidation of cyclohexene, with TBHP as oxidant and heptane as solvent. The course of reactions was followed by gas chromatography, using gas chromatography (GC) using a SCHIMADZU 14-B gas chromatograph equipped with an Agile HP-FFAP capillary column and a flame ionization detector (FID). Structural characterization of these materials was carried out with ICP-OES method, XRD, FTIR, BET surface area determination and UV-vis-diffuse reflectance spectroscopy.

3. Results and discussion

X-rays diffractograms of materials are shown in Fig 1. ZrO_2 exhibits a monoclinic structure [ICDD pattern 037-1484], with an average crystallite size of 30 nm. The deposition of vanadium oxide on the support and the heat treatment do not affect the structure of the material. However, in the case of 5VZr-1, the crystalline phase of V_2O_5 appears [ICDD pattern 041-1426], with an average crystallite size of 45 nm. Moreover, the diffraction peaks of 5VZr-2 and 5VZr-3 show a slight shift towards smaller angles (zoom on the two most intense peaks). This shift suggests the formation of a solid solution resulting from the distortion of the ZrO_2 lattice by insertion of V^{4+} cations. At 800 °C, 5VZr-3 diffractogram presents new low-intensity peaks at $2\theta = 20.8, 23, 25$ and 27° , corresponding to the formation of a new crystalline phase ZrV_2O_7 [ICDD pattern 016-422], which may originate from the intimate contact between dispersed surface vanadium oxide species and the zirconia support^{4, 5}. The UV-Vis spectra of the samples are shown in Fig. 2, and show the presence of the polymeric species in tetrahedral coordination (300 - 350 nm)⁶ and in octahedral coordination (400 - 500 nm)⁶. In the case of 5VZr-1, the band at ~ 570 nm is due to the presence

of crystallized V_2O_5 .⁶ For, 5VZr-2 and 5VZr-3, the band in the 600-700 nm region is due to the presence of crystallized V_2O_5 .⁶ For, 5VZr-2 and 5VZr-3, the band in the 600-700 nm region is due to the V^{4+} species d-d transition.⁷ The existence of a band at 765 nm should be due to the presence of ZrV_2O_7 , evidenced by XRD in 5VZr-3.

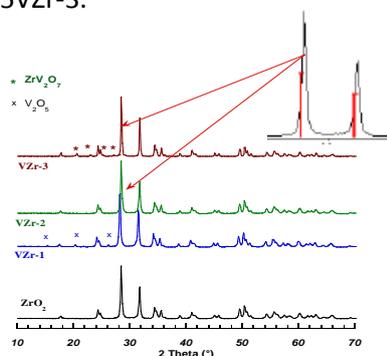


Fig. 1 X-ray diffraction (XRD) patterns of the ZrO_2 and 5wt.% V_xO_y/ZrO_2 systems.

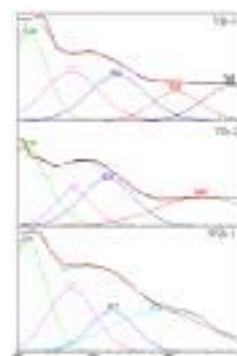


Fig 2 Diffuse –reflectance UV-Vis deconvoluted spectra of the 5wt.% V_xO_y/ZrO_2 materials.

The results of the catalytic tests of cyclohexene oxidation by TBHP at 70°C, over different 5wt.% V_xO_y/ZrO_2 catalysts are summarized in Table 1. Without catalyst and with ZrO_2 alone, a very low conversion (12 %) was observed and no epoxide was produced.⁸

Table 1 Oxidation of cyclohexene, using different supported catalysts.

Catalysts	Activity		Selectivity (%)						TBHP consumption (%)
	Conv. (%)	TOF (h^{-1})	Epoxide	Enone	One	Enol	OI	Diol	
Without	02	00				88	12		12
ZrO_2	/	00	/	/	/	/	/	/	8
5VZr-1	21	20	51	6	43	/	/	/	50
5VZr-2	28	42	80	/	15	5	/	/	50
5VZr-3	32	49	82	/	15	3	/	/	37

Reaction conditions: cyclohexene 29 mmol, TBHP 38.45 mmol, Heptane 25 mL, 0.1 g catalyst, reaction time 6 h, reaction temperature 65 °C.

The highest performances were obtained over the reduced samples 5VZr-2 and 5VZr-3, due to the presence of the solid solution in both samples. 5VZr-3 is a better catalyst with a TOF= 49 h^{-1} , this may be explained by the presence of ZrV_2O_7 upon thermal treatment at 800°C. It may suggest that the presence of reduced polymeric vanadium species in the solid solution is responsible for the increase in the catalytic activity and selectivity towards epoxide. This may be indicative of the relevance of the V–O–Zr bond, which is present in both zirconia-supported vanadium oxide and ZrV_2O_7 phase.⁵ The lower activity of 5VZr-1 must be ascribed to the presence of considerable amounts of crystalline V_2O_5 which decreases the number of surface polymeric sites.⁹

References

1. K. A. Jørgensen, *Chem. Rev.*, 1989, 89, 431.
2. K. M. Parida and S. Mallick, *Catal. Comm.*, 2009, 11, 51-57.
3. W. C. Vining, J. Strunk and A. T. Bell, *J. Catal.*, 2011, 281, 222-230.
4. C.L. Pieck, M.A. Bañares, M.A. Vicente, J.L.G. Fierro and *Chem. Mater.*, 2001, 13, 1174-1180
5. C. L. Pieck, M. A. Bañares and J. L. G. Fierro, *J. Catal.*, 2004, 224, 1-7.
6. V. Iannazzo, G. Neri, S. Galvagno, M. Di Serio, R. Tesser and E. Santacesaria, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2003, 246, 49-68.
7. S. El-Korso, I. Khaldi, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, F. Thibault-Starzyk and R. Bachir, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2014, 394, 89-96.
8. A. Dali, I. Rekkab-Hammoumraoui, A. Choukchou-Braham and R. Bachir, *RSC. Adv.*, 2015, 5, 29167-29178.
9. D. Andreeva, T. Tabakova, L. Ilieva, A. Naydenov, D. Mehanjiev and M.V. Abrashev, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2001, 209, 291-300.

Formation of shape selective $Ce_{1-x}REE_xO_2$ ($REE=Eu^{3+}, Yb^{3+}$) nanoparticles by oriented attachment mechanism in microwave-assisted hydrothermal conditions.

O.S. Bezkravnyy*, R. Lisiecki, M. Malecka, L. Kepinski

W. Trzebiatowski Institute of Low Temperature and Structure Research Polish Academy of Sciences, Wroclaw, Poland

*Corresponding author: O.Bezkravnyy@int.pan.wroc.pl

1. Introduction

Activity of CeO_2 based Red Ox catalysts hinges on reversible $Ce(IV)/Ce(III)$ transitions. It mainly depends on the energy of oxygen vacancy formation on the CeO_2 crystal surfaces. There are two main ways to decrease the energy of oxygen vacancy formation on the surface of CeO_2 nanocrystals. The first one is obtaining the CeO_2 nanocrystals with controllable shape. It is based on the dependence of energy of oxygen vacancy formation on the crystallographic planes exposed by the ceria nanocrystals, following the sequence $\{110\} < \{100\} < \{111\}$ [1]. Another way is doping CeO_2 with aliovalent dopants. Substitution of two trivalent rare-earth ions for two Ce^{4+} ions in the ceria lattice creates one oxygen vacancy in order to maintain electrostatic charge neutrality. It is therefore an interesting idea to check if there is a synergy between these two approaches. The main idea of our study is the determination of relationship between morphology, crystal structure and composition of shape-selected $Ce_{1-x}REE_xO_2$ ($REE=Eu^{3+}, Yb^{3+}$) nanocrystals.

2. Experimental

$Ce_{1-x}REE_xO_2$ ($REE=Eu^{3+}, Yb^{3+}$) nanocrystals were synthesized by a simple microwave assistance hydrothermal method [2]. The main process parameters to be controlled are the concentration of the Ce^{3+} , Eu^{3+} , Yb^{3+} and OH^- ions in the growth solution, reaction time and temperature. In a typical synthesis, cerium and europium or ytterbium nitrates, and varying amount of sodium hydroxide, were dissolved in deionized water. Then, the two solutions were mixed and stirred for 30 min producing a milky slurry, which was transferred into a Teflon container of an autoclave equipped with a microwave heating. Reaction time and temperature were set on 180 min and 200°C, respectively. The as-obtained precipitate powder was washed several times with distilled water and then dried at 60°C for 12 h. Morphology and structure of ceria nanocrystals were studied by XRD, TEM, Raman spectroscopy and photoluminescence measurements. Compositions of the samples were determined by EDX and ICP measurements.

3. Results and discussion

$Ce_{1-x}REE_xO_2$ ($REE=Eu^{3+}, Yb^{3+}$) nanocubes (Fig. 1) with homogeneous dopant distribution were synthesized in strong base conditions by simple microwave-assisted hydrothermal method. It has been shown that under such conditions oriented attachment is the principal growth mechanism of ceria nanocrystals. It was found that the unit cell parameter and intensity of Ce^{3+} defect related band in the luminescence and Raman spectra in ceria nanoparticles increase as follows: irregular shape nanocrystals < large cube < small primary cube shape particles. The reason is a growing contribution of total subsurface volume under $\{100\}$ faces,

exposed by ceria nanocubes, where enhanced concentration of Ce^{3+} and oxygen vacancies occur. These vacancies are responsible for stabilization of Ce^{3+} ions. The growth of the mean crystalline size of ceria with the degree of substitution of Ce by Eu or Yb in the lattice takes place only for small concentration of Ln ($x=0-0.04$). Strong decrease of the mean crystallite size occurs at higher dopant contents. We explain it from the point of view of the probability of the interaction between two surface planes of REE doped ceria nanocrystals. The lattice parameter changes linearly with the dopant content for large and small nanocubes. This testifies that during formation of $\text{Ce}_{1-x}\text{REE}_x\text{O}_{2-y}$ nanocubes substitution of Eu^{3+} or Yb^{3+} ions for Ce^{4+} ions in cation sub-lattice of ceria occurs. The effect of the oxygen vacancies ordering were observed for small $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_2$ nanocubes with Eu content higher than $x=0,1$ was found.

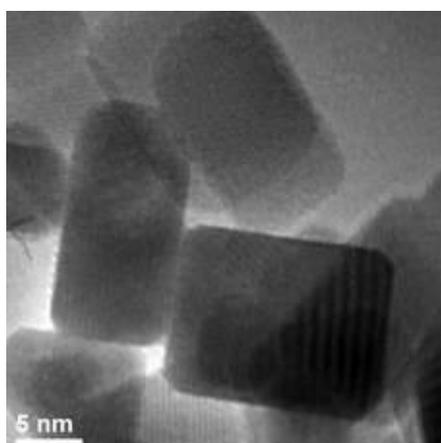


Figure 1. Typical HRTEM image of the ceria nanocubes.

4. Conclusions

$\text{Ce}_{1-x}\text{REE}_x\text{O}_2$ ($\text{REE}=\text{Eu}^{3+},\text{Yb}^{3+}$) nanocrystals were synthesized in strong base conditions by simple microwave-assisted hydrothermal method. The relationship between morphology, crystal structure and composition of shape-selected $\text{Ce}_{1-x}\text{REE}_x\text{O}_2$ ($\text{REE}=\text{Eu}^{3+},\text{Yb}^{3+}$) were investigated. On the basis of XRD and optical measurements the effect of the shape of ceria particles on the concentration of Ce^{3+} and oxygen vacancies was established. The influence of the extent of substitution of Ce by Eu or Yb in ceria nanocrystals on their growth and structure was studied.

Acknowledgement: This work was financially supported by the NCN (grant UMO-2016/21/D/ST5/01640)

References

1. S. Tsunekawa, S. Ito, Y. Kawazoe, Appl. Phys. Lett. 85, (2004) 3845 - 3847.
2. O.S. Bezkrvnyi, R. Lisiecki, and L. Kepinski, Cryst. Res. Technol. 51 (2016) 554–560.

Inmovilización de nanopartículas de oro preparadas mediante recetas del siglo XVIII sobre soportes mesoporosos y su actividad en oxidaciones selectivas.

Laura Martín^a, Natalia Pulido^a, Ruth Vicedo^a, Javier Agúndez^a, Álvaro Mayoral^b, Joaquín Pérez Pariente^{a,*}

^a Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), Madrid, España

^b Instituto de Nanociencias de Aragón, Zaragoza, España

*Autor principal: jperez@icp.csic.es

1. Introducción

Las nanopartículas de oro han demostrado ser catalizadores activos y selectivos en la oxidación de una gran variedad de compuestos orgánicos en fase líquida, ya sea utilizando peróxidos u oxígeno molecular como oxidantes¹. Aunque generalmente se considera a Michael Faraday (1791-1867) como el autor del primer estudio sobre la preparación y naturaleza de partículas coloidales de oro², lo cierto es que ya en los siglos XVII y XVIII se sugirió la presencia de partículas de oro invisibles a simple vista en disoluciones de oro tratadas con agentes reductores^{3,4}. Inspirados en esas fuentes históricas, los autores de este trabajo han reportado anteriormente^{5,6} la presencia efectiva de nanopartículas de oro en disoluciones de este metal preparadas siguiendo las recetas usadas en el siglo XVIII para elaborar un fármaco conocido como oro potable. En esta comunicación se describe la inmovilización de esas nanopartículas en soportes mesoporosos ordenados funcionalizados con grupos tiol, y su comportamiento como catalizadores en la oxidación de ciclohexeno en fase líquida empleando oxígeno como oxidante.

2. Experimental

Las nanopartículas de oro se prepararon según los métodos descritos anteriormente⁵, empleando aceites esenciales de canela, clavo y romero como agentes reductores. El método 1 consiste en un sistema bifásico disolución de oro en agua regia/aceites esenciales⁴, mientras que en el método 2 la adición de etanol a la mezcla agua regia/aceite esencial da lugar a un sistema monofásico. Los materiales mesoporosos MCM-41 y SBA-15 con grupos tiol se sintetizaron en presencia de surfactantes mediante co-condensación de los correspondientes precursores alcoxisilanos, y una vez extraídos los surfactantes de los soportes mediante tratamiento con etanol, éstos se impregnaron con las disoluciones de las nanopartículas de oro. Los catalizadores se caracterizaron mediante DRX, ATG, UV-vis, análisis químico, adsorción de N₂ y TEM. La oxidación de ciclohexeno (CHE) se llevó a cabo en un matraz de tres bocas de 50ml a 65 °C bajo agitación y en atmósfera de oxígeno, empleando un 1,2 % de catalizador respecto al CHE, tolueno como disolvente, terbutilhidroperóxido (5% respecto al CHE) y octano como patrón interno.

3. Resultados y discusión

Los materiales mesoporosos están bien ordenados y su contenido de azufre es de 11% para MCM-41 ($d_{\text{poro}} = 2$ nm), y 3,5% para SBA-15 ($d_{\text{poro}} = 6$ nm). Tras la impregnación, el contenido de oro de los catalizadores

es de 0,2-2,5%, en función de la naturaleza del soporte y de la disolución impregnante. Mediante TEM se observa la presencia de clústeres de átomos de oro cuyo tamaño es inferior a 2 nm (figura 1).

La actividad específica de los catalizadores por átomo de oro depende de su método de preparación, siendo más activos los preparados por el método 1 usando aceite esencial de romero como agente reductor y SBA-15 como soporte. Su actividad aumenta bruscamente al cabo de 44h de reacción. Ese mismo efecto se observa a menor tiempo de reacción (20 h) si el catalizador se activa in situ en ausencia de CHE, pero en presencia de O₂. Se ha observado que el tamaño de las nanopartículas de oro aumenta durante la reacción, y que el catalizador puede reutilizarse. La selectividad a los productos de oxidación alílica es al menos el 85%, obteniéndose ciclohexenil-hidroperóxido como producto primario, que se transforma mayoritariamente en ciclohexenona a medida que la reacción avanza.

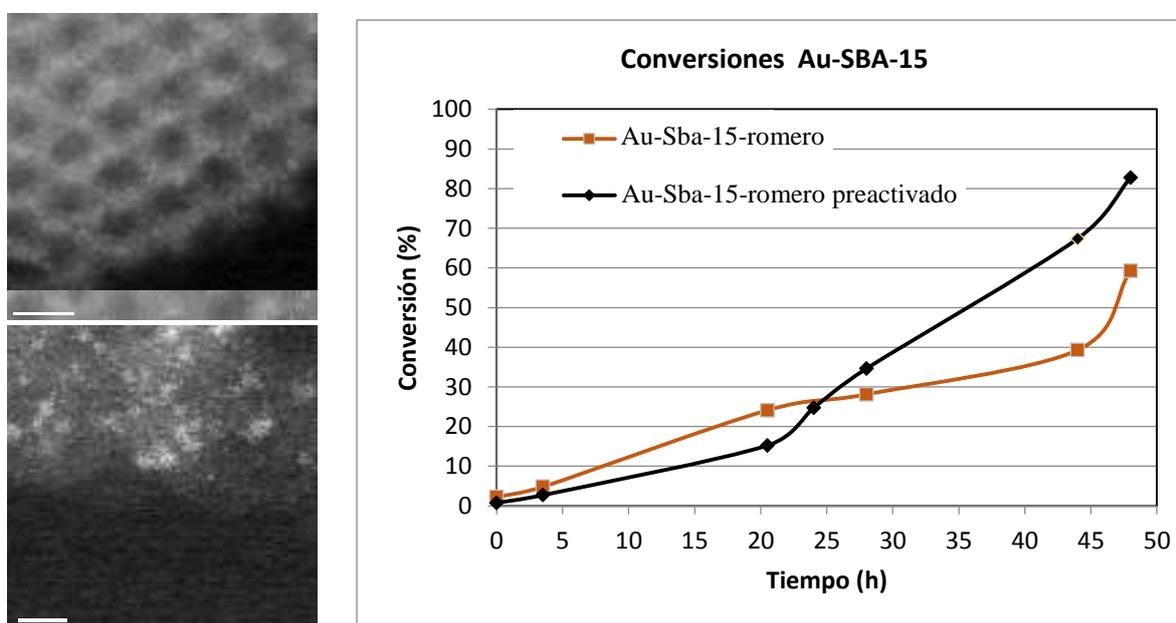


Figura 1. (izqda.) TEM del catalizador Au/SBA-15 (romero, método 1; 2,5% Au) y (dcha.) conversión en función del t de reacción.

4. Conclusiones

Nanopartículas de oro obtenidas mediante procedimientos inspirados en fuentes históricas pueden inmovilizarse en soportes mesoporosos ordenados funcionalizados con grupos tiol, en los que el oro está presente bajo la forma de cúmulos con $d < 2$ nm. Esos materiales son capaces de catalizar la oxidación alílica del ciclohexeno en fase líquida en presencia de oxígeno a presión atmosférica, obteniéndose ciclohexenona como producto principal a altos niveles de conversión.

Referencias

1. T. Takei, T. Akita, I. Nakamura, M. Okomura, K. Okazaki, J. Huang, T. Ishida, M. Haruta, *Adv. Cat.* 55 (2012) 1-126.
2. M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* 147 (1857) 145-181.
3. E. A. Hauser, *J. Chem. Educ.* 29 (1952) 456-458.
4. N. Lemery, *Cours de Chymie*, 1757.
5. A. Mayoral, J. Agúndez, I. M. Pascual-Valderrama, J. Pérez-Pariente, *Gold Bull.* 47 (2014) 161-165.
6. J. Pérez-Pariente, J. Agúndez, I. M. Pascual-Valderrama, *Ciencia y Técnica entre la Paz y la Guerra*, 2 (2014) 809-816.

Fotoproducción de hidrógeno sobre sistemas M/TiO₂ (M=Pt, Pd y Au) usando diversos alcoholes como agentes de sacrificio

F. López-Tenllado¹, J. Hidalgo-Carrillo¹, V. Montes¹, A. Marinas^{1,*}, F.J. Urbano¹, J.M. Marinas¹, L. Ilieva², T. Tabakova², F. Reid¹

¹Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, E-14071 Córdoba, España

²Institute of Catalysis, Bulgarian Academy of Sciences, 1113 Sofia, Bulgaria

*alberto.marinas@uco.es

1. Introducción

El hidrógeno es un importante vector energético cuya combustión produce, únicamente, agua como subproducto. No obstante, dado que el hidrógeno molecular no existe de modo natural en la naturaleza, su modo de obtención determina, en gran medida, la sostenibilidad del proceso global. Entre las diferentes alternativas de generación de H₂ se encuentra el llamado foto-reformado que, a diferencia del reformado térmico o la gasificación, puede tener lugar en condiciones ambientales, empleando luz solar. En el foto-reformado se suele emplear como catalizador un metal noble soportado sobre TiO₂ y como agente de sacrificio diversos compuestos orgánicos. En este trabajo se realiza un estudio comparativo de la producción fotocatalizada de hidrógeno a partir de diversos alcoholes derivados de la biomasa.

2. Experimental

Se sintetizaron diversos sistemas M/TiO₂ (M=Pt, Pd, Au), con contenidos metálicos nominales de 0.5, 1.5 y 3% en peso, a partir de los correspondientes cloruros metálicos. Se emplearon 3 procedimientos diferentes: deposición-precipitación (DP), impregnación (IMP) y fotodeposición (FD). En el método DP, el TiO₂ Degussa-Evonik P25 se suspendió en agua y se le añadió, gota a gota, el precursor metálico, controlando el pH a un valor de 6.8. El sólido se filtró, lavó, secó a 110°C durante toda la noche y calcinó en mufla (400°C, 2h). En la serie IMP, se suspendió el TiO₂ en una disolución acuosa del precursor y se eliminó el disolvente por rotaevaporación. El resto de procedimiento fue análogo al de la serie DP. Finalmente, la fotodeposición (serie FD) se realizó según el procedimiento de Maicu y col.¹ empleando 8 lámparas Phillips-Cleo ($\lambda_{\max}=365$ nm). Como en las otras series, el sólido fue filtrado, lavado, secado y calcinado (400°C, 2h).

La caracterización se llevó a cabo por diversas técnicas (ICP-MS, SEM-EDX, TEM, isothermas BET, UV-Vis, FT-Raman, XRD y XPS). Los ensayos catalíticos se realizaron en un reactor cilíndrico de inmersión, de Pyrex, con un volumen total de 190 cm³, irradiado internamente con una lámpara de Hg de 125W (Photochemical reactors LTD). En condiciones estándar, se partió de 85 mg de catalizador y 85 mL de la disolución alcohólica (1.3 M aprox.). Durante toda la experiencia se pasó Ar a través del sistema (20mL·min⁻¹) y se conectó la salida del reactor a un espectrómetro de masas que permitió el seguimiento, fundamentalmente, del H₂ (m/z=2) y CO₂ (m/z=44). Asimismo, para el análisis de los alcoholes se dispuso de un GC-FID y de un HPLC-DAD/IR.

3. Resultados y discusión

En todos los casos, el tamaño de partícula metálica está en el intervalo 1.4-4.9 nm. Centrándonos en los sólidos de platino, como era de esperar, la impregnación permitió la incorporación total del metal, mientras que los métodos de deposición-precipitación y, en especial, el de fotodeposición, condujeron a una menor

incorporación del metal respecto al contenido nominal. Para todos los sistemas, las superficies específicas son similares a las del TiO₂ de partida, en torno a 50 m²·g⁻¹. La incorporación de los metales nobles extendió la absorción del TiO₂ al visible (400-700nm).

En lo que se refiere a los resultados fotocatalíticos, en primer lugar, se realizó un estudio comparativo de dos sustratos de 3 átomos de carbono: el glicerol y el 2-propanol. En ambos casos, la reacción fue sensible a la estructura, con mayores TOF para mayores tamaños de partícula metálica y menor contenido metálico.

Las transformaciones de cada sustrato se producen de acuerdo a:



Estudios mediante reacciones competitivas (producción de hidrógeno en presencia de ambos sustratos) mostraron que el glicerol se adsorbe mucho más fuertemente que el 2-propanol, mientras que éste se transforma rápidamente en acetona, que presenta poca adsorción sobre el catalizador.

Seguidamente, el estudio se extendió a otros alcoholes. La Figura 1 resume algunos de los resultados en términos de producción de hidrógeno sobre los sistemas de la serie DP con un 0.5% nominal de metal. Los perfiles de hidrógeno típicos son los del inserto de la figura, donde se señala la velocidad de producción máxima y en el estado estacionario. Los resultados pueden ser explicados en términos de varios factores como la adsorción relativa de los sustratos y la presencia de grupos alcoholes sobre carbonos contiguos.

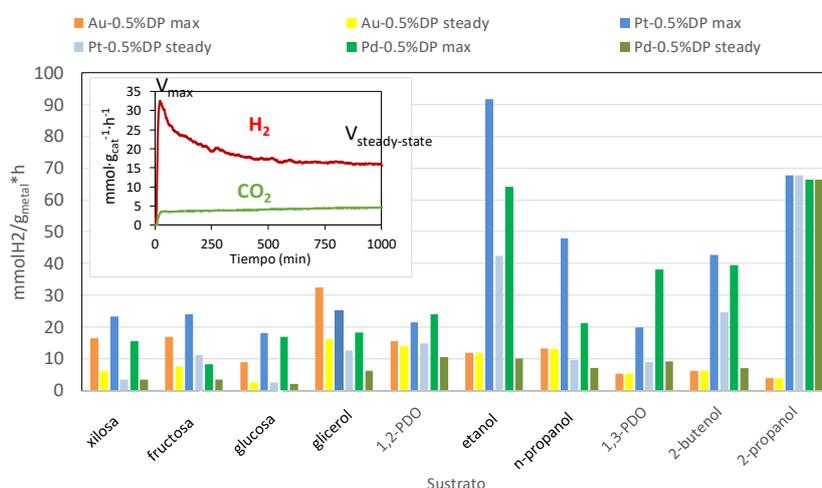


Figura 1. Producción de hidrógeno empleando diversos sustratos como agentes de sacrificio.

4. Conclusiones

La foto-producción de hidrógeno a partir de alcoholes sobre sistemas metálicos soportados depende de diversos factores como el metal empleado (tipo, carga y dispersión) o el sustrato utilizado (ej. grupos alcoholes aislados o sobre carbonos contiguos). Las reacciones competitivas son una potente herramienta para arrojar más luz acerca del mecanismo de reacción.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación de la Fundación Ramón Areces y del Proyecto MINECO - ENE2016-81013-R (AEI/FEDER, EU).

Referencias

1. M. Maicu, M.C. Hidalgo, G. Colón, J.A. Navío, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 217 (2011) 275–283.

hcp-Mo₂C policristalino, catalizador altamente eficiente en la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua

Xianyun Liu,^a Christian Kunkel,^b Pilar Ramírez de la Piscina,^a Francesc Viñes,^b Francesc Illas,^b Narcís Homs^{a,c,*}

^a *Departament de Química Inorgànica i Orgànica, secció de Química Inorgànica, & Institut de Nanociència i Nanotecnologia (IN2UB), Universitat de Barcelona, 08028 Barcelona, Spain*

^b *Departament de Ciència de Materials i Química Física & Institut de Química Teòrica i Computacional (IQTCUB), Universitat de Barcelona, 08028 Barcelona, Spain*

^c *Catalonia Institute for Energy Research (IREC), 08930 Barcelona, Spain*

**narcis.homs@qi.ub.edu*

1. Introducción

El uso de CO₂ como materia prima en diferentes procesos puede contribuir a la reducción de las emisiones de CO₂. Sin embargo la transformación directa de CO₂ en productos de mayor valor añadido es difícil. Una aproximación adecuada puede ser la transformación de CO₂ a través de su reducción a CO mediante la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (RWGS), este proceso podría permitir tratar grandes cantidades de CO₂. El efluente correspondiente consistiría en mezclas CO₂/CO/H₂, las cuales se podrían utilizar en distintos procesos como los de síntesis de metanol o Fischer-Tropsch. La RWGS ha sido menos estudiada que la correspondiente reacción directa (WGS), y normalmente se han utilizado catalizadores basados en metales nobles como el Pt. Dado que el comportamiento catalítico de algunos carburos de metales de transición (CMT) se asemeja al de metales como el Pt, se han utilizado catalizadores basados en CMT en diversas reacciones como la WGS y la hidrogenación de CO, entre otras. Recientemente se han analizado diferentes CMT en la RWGS, el comportamiento de Mo₂C fue mejor que el de otros CMT (M= Ti, Zr, Nb, Ta y W)¹. La mayoría de los estudios publicados relativos a CMT tratan del uso de monocristales, normalmente las condiciones utilizadas conllevan muy baja conversión de CO₂. En este trabajo presentamos nuestros resultados más recientes del estudio de hcp-Mo₂C policristalino en la RWGS en el rango de 548-673 K. La preparación y caracterización exhaustiva del material nos permite correlacionar sus propiedades catalíticas con sus características, las cuales además se interpretan mediante el uso de modelos teóricos (DFT).

2. Experimental

El α -Mo₂C se preparó mediante un método sol-gel, a partir de una disolución alcohólica de MoCl₅ en urea (urea/MoCl₅ = 7 molar). La disolución viscosa obtenida se trató bajo corriente de Ar hasta 1073 K (3 K min⁻¹). El catalizador se caracterizó mediante BET, DRX en polvo, SEM-EDX, H₂-TPR, CO-TPD, espectroscopía Raman, XPS y microcalorimetría de adsorción de CO₂. Asimismo, se siguió mediante *in-situ* DRIFTS la adsorción de CO y CO₂, y algunos resultados se compararon con los correspondientes determinados mediante el uso de modelos teóricos. El comportamiento catalítico en la RWGS se estudió a presión atmosférica utilizando una mezcla CO₂/H₂/N₂=1/1/3, con 150 mg de hcp-Mo₂C bajo una velocidad espacial de 3000 h⁻¹ y entre 548 K y 673 K. Los productos se analizaron en línea mediante cromatografía de gases.

3. Resultados y discusión

El método de preparación seguido permite la obtención de hcp-Mo₂C policristalino con un tamaño de cristalito determinado a partir de DRX de 35 nm. Mediante el análisis SEM-EDX se identificó la presencia de especies O, que mediante el posterior análisis usando espectroscopia Raman y XPS se asignaron a la presencia de MoO_{3-x} y oxycarburos de superficie. El análisis mediante TPR (Figura 1) confirmó la presencia de especies oxycarburo, asignada al consumo de H₂ a 554 K. Mediante DFT se analizó la adsorción de CO en diferentes superficies y los resultados se compararon con los obtenidos experimentalmente. Los perfiles de CO-TPD experimental y calculado a partir de los modelos teóricos concuerdan en muy buen grado. La desorción de CO hasta alrededor de 500 K se asocia principalmente con la desorción desde las superficies (101)-Mo/C y (001)-C. A temperaturas superiores a los 600 K, la desorción de CO se relaciona con centros más energéticos de las superficies (201)-Mo/C y (001)-Mo. Se realizó un análisis cuantitativo de la adsorción de CO₂ en el catalizador hcp-Mo₂C mediante microcalorimetría de adsorción, y los resultados se compararon también con los correspondientes a la adsorción de CO₂ calculada mediante los modelos teóricos. El valor medio del calor de adsorción de CO₂ fue de -3.2 eV, este valor coincide en muy buena aproximación con los estados finales determinados para la adsorción disociativa de CO₂ en CO + O en las superficies (201)-Mo/C (-3.25 eV) y (001)-Mo (-3.54 eV). Bajo las condiciones de RWGS ensayadas, el producto principal fue CO; en función de la temperatura se obtuvieron pequeñas cantidades de CH₄. La Figura 2 muestra los valores de conversión y selectividad hacia CO en función de la temperatura de reacción. Los valores de selectividad hacia CO fueron superiores al 98% en el rango estudiado, alcanzando un valor de 99.6% a 673 K, con una producción de CO en estas condiciones de 16 moles/kg_{cat}h.

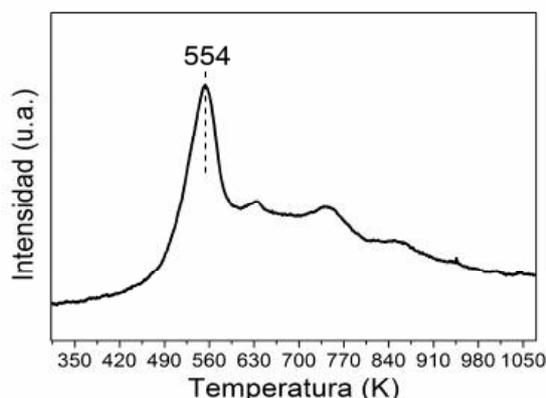


Figura 1. Perfil de H₂-TPR.

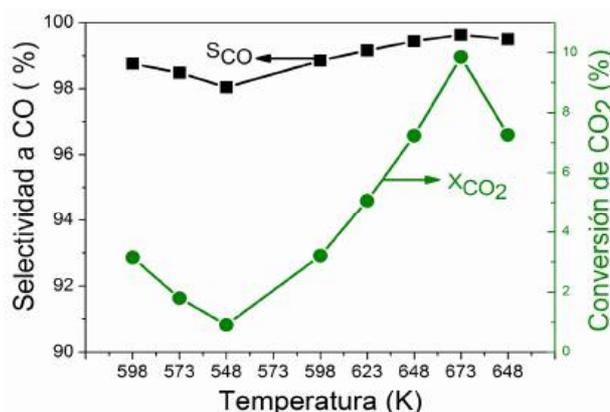


Figura 2. Conversión de CO₂ y selectividad a CO.

4. Conclusiones

El estudio teórico de la adsorción de CO₂ en las superficies (201)-Mo/C y (001)-Mo de hcp-Mo₂C policristalino indica un proceso disociativo, que resulta en fragmentos CO y O. A su vez, la adsorción de CO en estas superficies está menos favorecida hacia la disociación C-O. El hcp-Mo₂C policristalino es altamente eficiente para llevar a cabo la RWGS con alta selectividad hacia CO.

Referencias

1. M.D. Porosoff, S. Kattel, W. Li, P. Liu, J.G. Chen, Chem. Commun. 51 (2015) 6988-6991.

Multicomponent catalytic system: versatile ionic conductor for diverse type WGS catalysts

N. García-Moncada,^{a,*} M. González Castaño,^a S. Ivanova,^a M.A. Centeno,^a F. Romero Sarria,^a J.A. Odriozola^a

^a*Departamento de Química Inorgánica, Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMSE) centro mixto CSIC-US, Sevilla, Spain*

*Corresponding author: nuria.garcia@icmse.csic.es

1. Introduction

The main limitation of the water gas shift (WGS) ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) units' application in mobile devices is the necessity of space for the reactor volume, since the reaction is favoured at low temperatures where the kinetics is slow¹. One possible solution of this problem is the development of multicomponent catalytic system which can operate at low to medium range WGS temperatures (150-350 °C) and allows the increase of the rate-limiting reaction step. According to the literature and regardless the type of reaction mechanism, the established rate-limiting step seems to be the dissociation and diffusion of water molecules². Considering this issue and the fact that mixed rare-earth oxides with aliovalent cations generate ionic conductors capable to activate water molecules through their oxygen vacancies³, the idea is to improve the WGS catalysts behavior by adding an ionic conductor. In this way and no matter the nature of the catalyst the ionic conductor should provide an improvement of the CO conversion by directly acting on the reaction rate-limiting step.

Hence, the aim of this work is to develop a multicomponent catalytic system consisting of ionic conductor and WGS catalyst. The versatility of the ionic conductor was confirmed by the use of three different types of WGS catalysts, based on Au, Pt and Cu.

2. Experimental

Three different catalysts were used: (a) Cu/ZnO/Al₂O₃ (molar Cu/Zn ratio of 2.8) labelled CuZnAl, b) Pt/CeO₂/Al₂O₃ (commercial Puralox support) labelled PtCeAl, and c) Au/FeOx-CeO₂/Al₂O₃ catalysts labelled AuCeFeAl. The WGS reaction has been carried out in the 180 °C - 350 °C temperature range using feed consisting of 4.5% CO, 30% of H₂O and N₂ as balance. Every catalyst was tested separately or in a mixture with three different ionic conductors: Eu doped zirconia, with 5 of Eu₂O₃ (ZrEu); europium molybdate, with 39 wt. % of Eu (MoEu); and europium niobate, with 50 wt. % of Eu (NbEu). All experiments were carried out using a mixture of 1:2 mass ratio of catalyst: ionic conductor. All catalytic tests are summarized in Table 1.

Table 1. Summary of the compounds and catalytic mixtures.

Catalyst	Catalyst + Ionic Conductor (1:2)		
CuZnAl	CuZnAl + ZrEu	CuZnAl + MoEu	CuZnAl + NbEu
PtCeAl	PtCeAl + ZrEu	PtCeAl + MoEu	PtCeAl + NbEu
AuCeFeAl	AuCeFeAl + ZrEu	AuCeFeAl + MoEu	AuCeFeAl + NbEu

3. Results and discussion

The comparative study of the samples with or without ionic conductor are shown in Figure 1. No matter the nature of catalyst (Pt, Au or Cu as active phase) or that of the ionic conductor, in all cases the presence of the later improves the catalyst' behavior in terms of CO conversion. Bare catalyst' activity varies in order CuZnAl> PtCeAl > AuCeFeAl (conversion light off not shown in this abstract) being the Cu based catalysts the most active at low temperature and the Pt based the first to achieve maximum CO conversion. Although, that the presence of ionic conductor always improves the catalyst performance, it appears that the ZrEu formulation provides the best compromise regarding solid structure, chemical and mechanical stability of the oxygen vacancies directly related to its ionic conductivity and as a consequence number of additional sites for water activation.

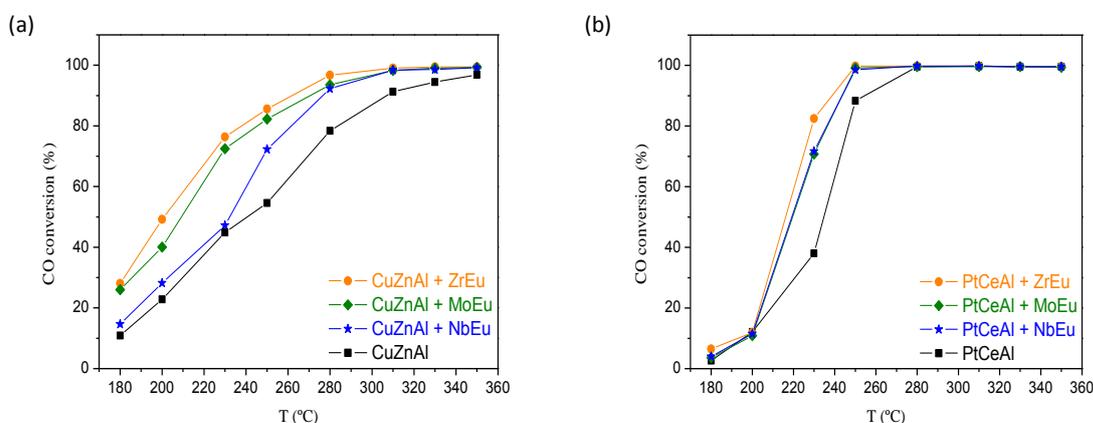


Figure 1. CO conversion in WGS reaction feeding 4.5 % CO and 30% H₂O using a GHSV = 4000 h⁻¹.

Another interesting point is that the ionic conductor behavior is strictly related to the proper reaction mechanism of every given catalyst. Meanwhile benefits the Cu based catalyst in the 180-250 °C temperature range, makes the same for Pt in its operation range of 230-280°C. This fact confirms the statement that the ionic conductor presence only potentiates the water activation step and helps catalyst operation when the later start to work.

4. Conclusions

The successful development of multicomponent catalytic system of physically mixed ionic conductor and a WGS catalyst is confirmed by the important beneficial effect observed on catalyst' performance. No matter the ionic conductor nature or catalyst' active site the presence of the former potentiates the water activation step independently to the reaction mechanism.

References

1. R.J. Farrauto, Y. Liu, W. Ruettinger, O. Ilinich, L. Shore, T. Giroux, Catal. Rev. 49 (2007) 141-196.
2. C. Ratnasamy, J.P. Wagner, Catal. Rev. 51 (2009) 325-440.
3. A.D. Brandao, J. Gracio, G.C. Mather, V.V. Kharton, D.P. Fagg, J. Solid State Chem. 184 (2011) 863-870.

Las zeolitas como soportes activos en la hidrólisis catalizada de borazano para la liberación controlada de hidrógeno

N. Linares, R. Gil-San Millán, A. Grau-Atienza, D. T. Johnson, J. García-Martínez*

^aLaboratorio de Nanotecnología Molecular, Dpto. Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Ap. 99, E-03690 Alicante, Spain. E-mail: j.garcia@ua.es

1. Introducción

Uno de los sistemas que actualmente se barajan para utilizar el hidrógeno como combustible en sistemas portátiles es su almacenamiento químico en compuestos con alto contenido en hidrógeno. En este sentido, el borazano (NH_3BH_3) es un compuesto muy prometedor ya que presenta una de las mayores densidades de H_2 en términos de porcentaje en peso (19,6 %).¹ La liberación del H_2 , en estos casos, sólo ocurre a velocidades notables en presencia de catalizadores (o altas temperaturas).¹ Este trabajo se centra en la preparación de catalizadores multifuncionales para la hidrólisis de NH_3BH_3 (que libera 3 moles de H_2 / mol de NH_3BH_3). El objetivo es el estudio del efecto combinado de los dos tipos de catálisis conocidas para esta reacción, ácida (mediante zeolitas) y metálica (mediante nanopartículas de Pd). Además, se lleva a cabo la adición de grupos básicos al sistema ya que se ha comprobado que pueden acelerar la reacción química.²

2. Experimental

Las nanopartículas de Pd se prepararon directamente sobre zeolitas con diferentes estructuras MFI, FAU, *BEA, MOR y FER. Se evaluó la influencia en la catálisis de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita, así como de su estructura, con el fin de optimizar las propiedades ácidas y texturales del soporte. El Pd se inmovilizó mediante intercambio iónico de Pd^{2+} en las zeolitas, utilizando una cantidad teórica de metal del 0,25%. Para formar las nanopartículas se evaluaron dos métodos de reducción: (1) la reducción previa del Pd^{2+} con NaBH_4 y (2) la reducción in situ del metal con borazano en el medio de reacción. De cara a la funcionalización de los soportes con aminas, se ha inmovilizado etilendiamina (ED), 4-aminopiridina (AP) y p-fenilendiamina (PPD) en las zeolitas. Estos compuestos poseen dos aminas por lo que pueden interactuar con los sitios ácidos de la zeolita para su inmovilización por un lado y, por otro, tienen una amina libre para interactuar con el borazano. La actividad catalítica de los materiales se determinó midiendo la velocidad de liberación de hidrógeno en la hidrólisis del borazano utilizando una disolución de borazano 0,4 M y diferentes temperaturas de reacción ($30 - 55 \pm 0.1$ °C).

3. Resultados y discusión

Al evaluar catalizadores con la misma estructura, zeolitas ZSM-5, pero con diferentes relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (23 – 280) se observó una tendencia ligeramente creciente en la velocidad de hidrólisis del borazano hacia las zeolitas más ácidas, ver Figura 1 (izquierda). Este aumento no se puede relacionar con diferencias en el contenido de Pd o en el tamaño de las nanopartículas ya que el análisis mediante ICP-OES y las imágenes de TEM revelaron que tanto la cantidad de Pd, como los tamaños medios de nanopartículas, eran muy similares en todos los catalizadores. Sin embargo, los catalizadores preparados con diferentes estructuras de zeolita pero con relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ similares, Figura 1 (derecha), muestran un efecto de la estructura

mucho más acusado. La zeolita Beta ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$) presenta la mayor actividad dando lugar a un valor TOF = $45,3 \text{ min}^{-1}$. En este caso es posible relacionar el mayor valor de la actividad catalítica con el menor tamaño y mejor dispersión del metal en esta zeolita (observado por TEM).

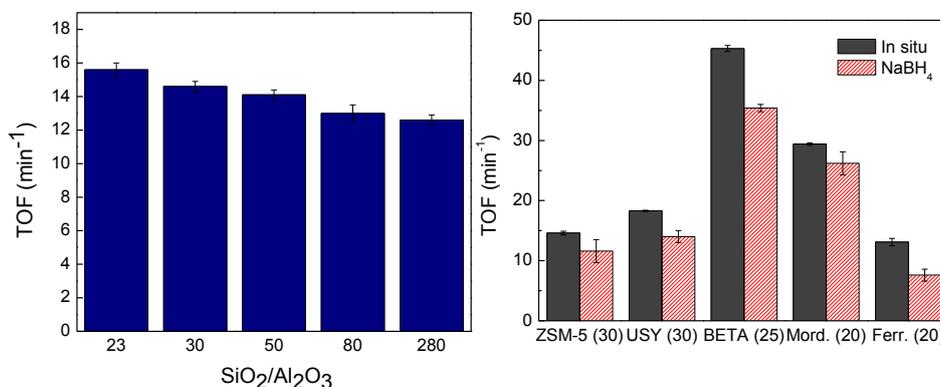


Figura 1. (Izquierda) TOF de los catalizadores tipo ZSM-5 con distinta acidez. (Derecha) TOF de los catalizadores preparados con distintas estructuras de zeolita y diferentes métodos de reducción (*in situ* por el borazano y con NaBH₄ previa a la catálisis).

Respecto a la funcionalización con grupos amina, la actividad de los catalizadores multifuncionales resultó más del doble (108 min^{-1}) cuando se neutralizaron la mitad de los sitios ácidos presentes en la zeolita con PPD, Figura 2 (izquierda), reflejo de la desestabilización del borazano mediante grupos tipo amina. Como resumen, la Figura 2 (derecha) muestra la continua mejora en la actividad de los catalizadores de Pd preparados con cada una de las funcionalidades estudiadas.

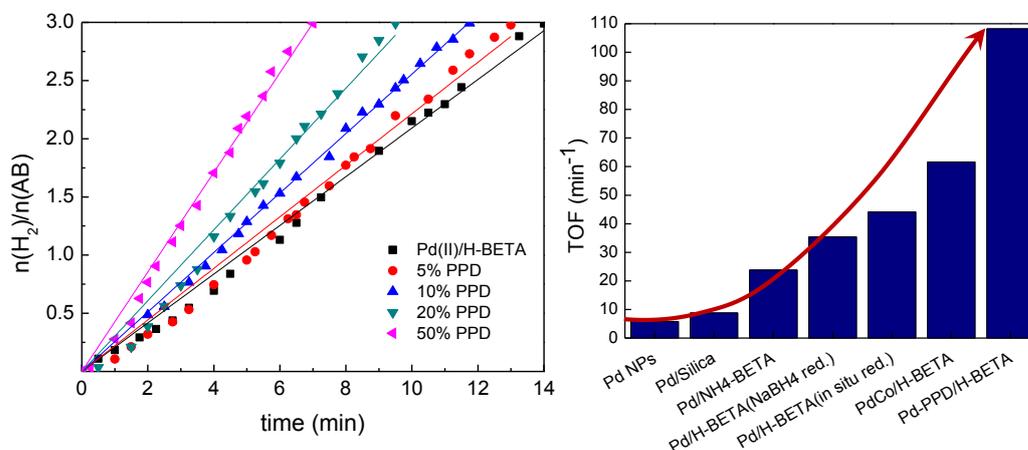


Figura 2. (Izquierda) Evolución de la velocidad de generación de H₂ en función de la cantidad de PPD. (Derecha) Evolución en la actividad de los diferentes catalizadores de Pd con cada una de las funcionalidades.

4. Conclusiones

El diseño racional de un catalizador multifuncional para la hidrólisis de borazano que contiene nanopartículas de Pd, sitios ácidos y grupos amina, ha permitido mejorar la actividad catalítica hasta 4 veces con respecto al catalizador monofuncional mostrando, además, buena estabilidad y reciclabilidad.

Referencias

- (a) H.-L. Jiang, Q. Xu, *Catal. Today*, 170 (2011) 56–63. (b) U.B. Demirci, P. Miele, *Energy Environ. Sci.*, 2 (2009), 627–637.
- R. Gil-San Millán, A. Grau-Atienza, D. T. Johnson, N. Linares, J. García-Martínez, (en preparación).

Agradecimientos. Los autores agradecen la financiación recibida por parte de la Universidad de Alicante (Ref. GRE15-07).

Synthesis of $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ catalysts for the dry reforming of methane (DRM)

Víctor Belda-Alcázar*, Laura Pastor-Pérez, Enrique V. Ramos-Fernández, M^a Mercedes Pastor-Blas, Antonio Sepúlveda-Escribano

Laboratorio de Materiales Avanzados, Instituto Universitario de Materiales de Alicante-Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Apartado 99, E-03080, Alicante, Spain.

*Corresponding author: victor.belda@ua.es

1. Introduction

The thermochemical conversion of methane or biogas to fuel and chemicals is an alternative to fossil fuels which have carried lots of ambient and social problems to our planet. Attention has been focused on the development of stable and highly efficient nickel catalysts for the syngas and/or hydrogen production by the dry reforming reaction. Three mayor challenges¹ in this process have to be faced: i) the metal particles sintering under reaction conditions, ii) the deactivation by carbon deposits and, iii) the aim to obtain hydrogen-rich gas streams with a low CO concentration. To this end, Ce substituted LaNiO_3 catalysts have been prepared by different methods and tested in the dry reforming of methane. Furthermore, the effect of the partial substitution of La for Ce in the perovskite structure has also been studied.

2. Experimental

Substituted $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ ($x=0, 0.1$ and 0.3) were obtained using the citrate method. The key step in this procedure is water evaporation to obtain a homogeneous solid precursor, but it involves an intermediate gelation process. The use of conventional heating in this step requires longer times or extra energy. A better alternative is the microwave-assisted evaporation. In this way, both required time and energy are reduced. Furthermore, this heating method improves the final material, and a more pure perovskite structure is obtained. Finally, the citrate precursor was calcined at 700°C for 10h to obtain two series of catalysts which have been labelled as $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ ($x=0, 0.1, 0.3$) conv. and $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ ($x=0, 0.1, 0.3$) MW. DRM catalytic tests were carried out using a PID micro-reactor system, where 50mg of catalyst were placed in a quartz reactor. Previously to the reaction tests, catalysts were reduced in flowing H_2 for 2 h. Then, reaction was carried out at 700°C for 12 hours with a feed stream composed by 30mL/min He, 10mL/min CH_4 and 10mL/min CO_2 . The exit flow was analyzed by gas chromatography.

3. Results and discussion

X-Ray Diffraction (XRD) analysis of all samples is shown in Figure 1. For samples $x=0$ and $x=0.1$ prepared with both heating methods, the main peaks corresponding to the perovskite structure² and small peaks corresponding to NiO can be observed. When the amount of Ce is increased, the corresponding peaks of the CeO_2 fluorite structure also appear.

Moreover, transmission electron microscopy (TEM) and H₂ temperature programmed reduction (H₂-TPR) experiments were carried out. TEM images (not shown) showed that the samples with $x=0$ and $x=0.1$ prepared by both heating methods present a homogeneous phase, but when the amount of Ce is increased ($x=0.3$) this homogeneity disappears, showing different morphologies. In the H₂-TPR analysis, samples with $x=0$ and $x=0.1$ showed different stages for Ni reduction, which is characteristic of the perovskite structure. On the contrary, only one reduction peak was obtained for the samples with $x=0.3$.

Figures 2 and 3 show the catalytic conversions for the different series. The Ce-free catalysts become deactivated after 4-6 hours of reaction, while those containing Ce are stable and even their activity increases with time on stream. This deactivation is produced mostly by carbon deposition on the catalyst surface.

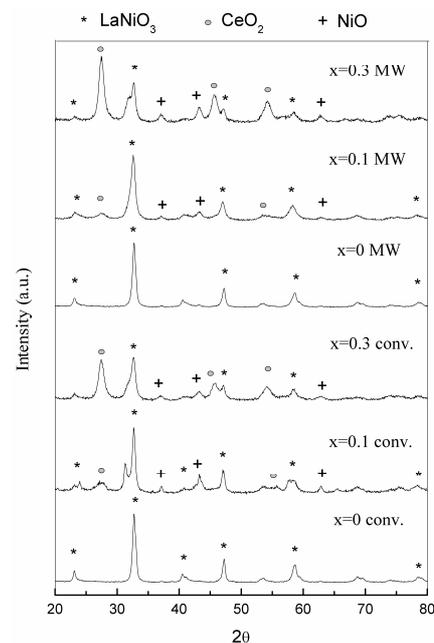


Figure 1. X-ray diffraction patterns.

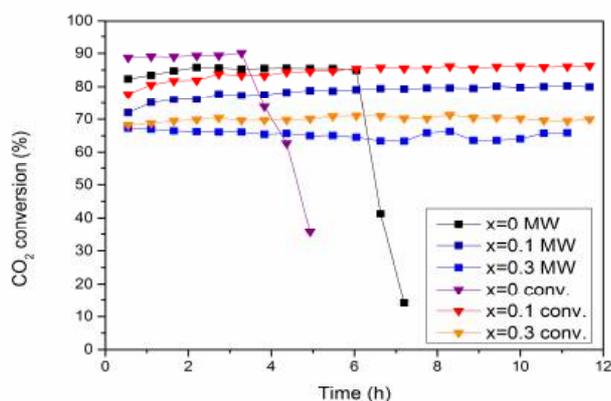


Figure 2. CO₂ conversion.

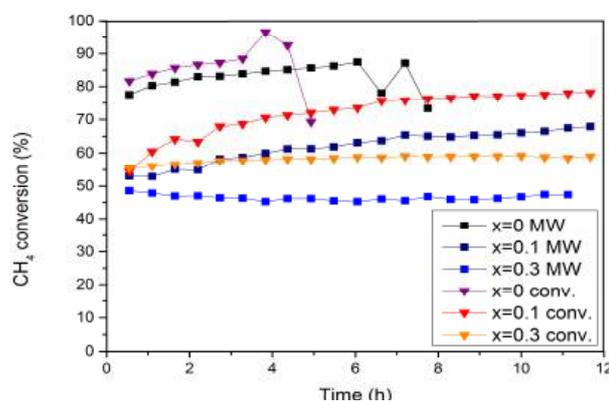


Figure 3. CH₄ conversion.

4. Conclusions

The Microwave-assisted route used for the evaporation step in the citrate synthesis of La-Ce-Ni-O materials makes the synthetic process greener and saves time and energy. Furthermore, it contributes to obtain a more defined perovskite structure after calcination. Substitution of La by Ce in the LaNiO₃ perovskite significantly improves the stability of the catalysts during the dry reforming of methane by avoiding the carbon deposition on the catalyst surface.

Acknowledgements

Financial support by Ministerio de Economía y Competitividad (project MAT2013-45008-P, MAT2016-81732-ERC, MAT2016-80285-P, RYC-2012-11427) and Generalitat Valenciana (project PROMETEOII/2014/004) is gratefully acknowledged.

References

1. S. Li, J.Gong, *Chemical Society Reviews*. **2014**, *43*, 7245-7256.
2. N. Escalona, W. Aranzuez, K.Leiva, *Applied Catalysis A:General*. **2014**, *481*, 1-10.

New insights into DME-Reforming mechanism by *in situ* analysis

R. González-Gil^{a,b*}, C. Herrera^b, M.A. Larrubia^b, I.S. Pieta^a, L.J. Alemany^{b*}

^a Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, 01-224 Warsaw, Poland

^b Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, E-29071, Málaga, Spain

*Autor principal: rafaelgg@uma.es; luijo@uma.es

1. Introduction

Hydrogen is mostly produced from fossil fuels by steam reforming¹; however, there is growing research on H₂ produced from other sources, being oxygenated compounds derived from biomass resources an interesting alternative. Steam reforming of oxygenated compounds has a complex mixture of reactions where decomposition and other reactions take place followed by reforming of products obtained^{2,3}. DME receive particular attention for H₂-production due to the high fraction of H₂ (13 wt.%) and the possibility to reforming at moderate/low temperatures. DME steam reforming (DME-SR) occurs through two main reactions in series, hydrolysis of DME (DME-HYD) and MeOH Steam Reforming (MeOH-SR)⁴. In present work, bimetallic Ni-based catalysts were used to study DME-SR and MeOH-SR comparing the effect of addition of second metal on the reforming mechanism by *in situ* analysis.

2. Experimental

Bimetallic Ni-Based catalysts (20 %wt. Ni) were synthesized by wetness impregnation method studying the effect of second metal incorporation (V, Rh, Cu; 0.5-3 %wt.) comparing with supplied commercial catalysts. Catalysts were prepared through two-step impregnation. The reactivity and stability experiments were performed at atmospheric pressure in a MicroActivity PID system (fixed-bed flow reactor, i.d. 9 mm), using a Steam/DME and Steam/MeOH molar ratio of three, in a range temperature from 150 to 550°C. For *in situ* analysis by FTIR, a Nicolet 6700 spectrometer was used, recording the spectrum at room temperature between 4000 and 400 cm⁻¹. The catalyst disk is placed into a quartz cell attached to the sample holder connected to a conventional vacuum line (1·10⁻⁴ torr). Adsorption and co-adsorption of DME and/or Steam were analyzed by FTIR thermal evolution between room temperature and 550°C and DRIFTS-MS runs were also performed for comparative purposes.

3. Results and discussion

FTIR spectra of VNi catalyst (Figure 1) shows strong signals related to DME (in gas phase, figure 1 A and C) close to 1900 cm⁻¹. Additional signals were registered during warming associated to CH₄ formation and the CO₂ evolved from DME direct decomposition; as it was checked in a flow-reactor in steady-state conditions⁴. At 500°C, the modes associated to CH₄ disappear keeping constant the CO₂ signal. The co-adsorption DME+H₂O (1+3 torr, respectively) shows that the corresponding signal associated to CH₄ disappearing at 300°C this fact was to that the CH₄ steam reforming process occurs. The features at c.a. 1473, 1460 cm⁻¹ (figure 1B) are assigned to the CH₃-bridging methoxide species; and the modes at 1160, 1250 cm⁻¹ related to bound molecularly adsorbed DME species. The intensity modes decreased significantly disappearing completely at 200 °C. In presence of steam, the signals associated to adsorbed DME species (figure 1D) are weaker, disappearing with increasing temperature; suggesting a competition in the adsorption between DME

and steam over surface catalyst. No signals related to MeOH were found when steam is co-adsorbed, suggesting the occurrence of MeOH-SR immediately after being produced as was comprobred in ss-flow reactor experiments ⁴.

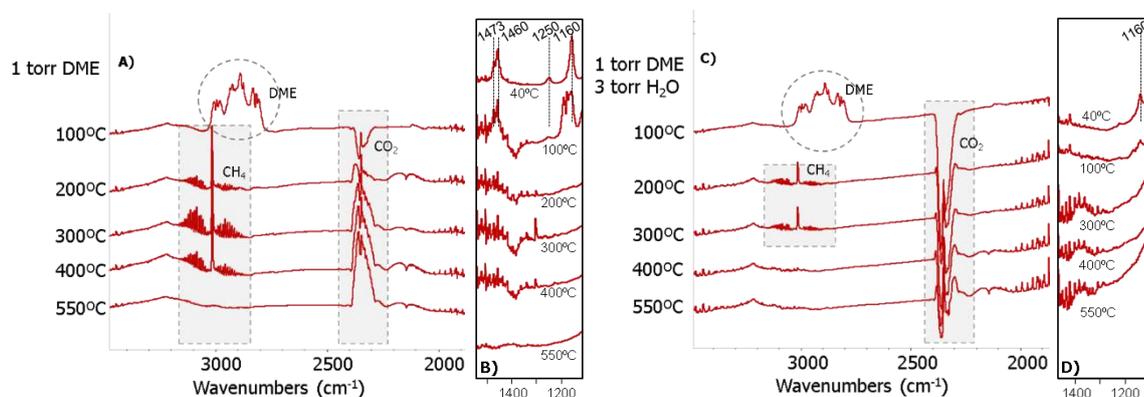


Figure 1. FTIR spectra for VNi catalyst between 100-550°C; A) Gas phase. Pulse of DME; B) Species adsorbed over catalyst surface after DME pulse; C) Gas phase, Co-adsorption of DME and H₂O; D) Species adsorbed over catalyst surface after DME+H₂O pulse

It is demonstrated that two mechanism take place over VNi catalysts, depending on the reaction temperature: Direct MeOH-decomposition and side reactions at lower temperature range and the MeOH-SR occurs when temperature is increased. When Cu is incorporated (CuNi), a stable hydrogen profile is obtained, due to the enhanced of the interaction with Ni, provoking the MeOH-steam reforming parallel to MeOH-decomposition, at lower temperatures than those obtained with V incorporation, achieving a H₂/CO₂ ratio close to 3 at 300°C. For VNi and RhNi, a high H₂-yield is obtained at low temperatures but exclusively due to MeOH decomposition.

4. Conclusions

Both DME and MeOH steam reforming have been tested over metal modified Ni-based supported catalysts studying the effect of second-metal incorporation by FTIR and DRIFTS-MS and the catalytic activity was compared by steady-state experiments. DME/MeOH+H₂O present a cooperative adsorption on catalysts surface depending on interaction M-Ni. For the DME-steam reforming, the MeOH-reforming is the main reaction and the H₂/CO₂ selectivity in a range close to stoichiometric value is achieved at different temperatures depending of the load of second metal, needing the lowest operation temperature over CuNi-catalyst.

Acknowledgements

Authors acknowledge FNP for funding through the project SONATA 2013/11/D/ST5/03007

References

1. P. Kowalik, K. Antoniak, M. Blesznowski, M.C. Herrera, M.A. Larrubia, L.J. Alemany, I.S. Pieta, *Catal Today* 254 (2015) 129-134
2. R. González-Gil, I. Chamorro, C. Herrera, M.A. Larrubia, M. Laborde, F. Mariño, L.J. Alemany, *Int J Hydrog Energy* 40 (2015) 11217-11227.
3. R. González-Gil, C. Herrera, M.A. Larrubia, F. Mariño, M. Laborde, L.J. Alemany, *Int J Hydrog Energy* 41 (2016) 16786-16796
4. R. González-Gil, C. Herrera, M.A. Larrubia, P. Kowalik, I.S. Pieta, L.J. Alemany, *Int J Hydrog Energy* 41 (2016) 19781-19788

Catalizadores monolíticos de CuO/CeO₂ para la purificación de H₂ en la alimentación de pilas de combustible tipo PEM

O. Guaresti, L. Urbina, A. Iglesias, J.L. Ayastuy, M.P. González-Marcos,*, M.Á. Gutiérrez-Ortiz, J.R. González-Velasco

Dpto. Ingeniería Química, Fac. Ciencia y Tecnología, Univ. del País Vasco, UPV/EHU, Apdo. 644, 48080, Bilbao, España

**Autor principal: mp.gonzalezmarcos@ehu.eus*

1. Introducción

Las pilas de combustible tipo PEM requieren de catalizadores muy activos dada su baja temperatura de operación, típicamente Pt/C, y emplean normalmente H₂ como combustible, que debe tener un contenido de CO no superior a unas pocas ppm para preservar la actividad del catalizador¹. Aunque el H₂ se puede obtener de diversas fuentes, mayoritariamente procede de reformado, por lo que requiere de reducción catalítica de su contenido de CO, mediante WGS seguida de otros procesos de alta eficacia, como CO-PROX. En este trabajo se compara el comportamiento de dos catalizadores de CuO/CeO₂, uno en forma granular y otro en forma monolítica, en ambos procesos.

2. Experimental

En primer lugar, se preparó el soporte de CeO₂ mediante precipitación desde Ce(NO₃)₃·6H₂O en disolución acuosa (NH₄OH a pH = 9, filtrado, lavado; secado en estufa; calcinado a 500°C, 5 horas). El cobre, a un contenido nominal del 7% Cu, se añadió por impregnación húmeda (rotavapor, Cu(NO₃)₂·3H₂O). El sólido se secó y se calcinó (500°C, 5 horas), y el soporte/catalizador en forma granular se caracterizó mediante: fisiorción de N₂ a -196°C (Tristar II 3020; desgasificación a 300°C, 10 h), difracción de rayos X (PANanalytical Xpert PRO, 40 kV, 40 mA, CuK α , 5-70° 2 θ), espectroscopia Raman (Renishaw inVia, 514 nm, 20 mW, 20 s), desorción de amoníaco a temperatura programada (Micromeritics Autochem 1910, TCD; acondicionamiento 5%O₂/He, 300°C, 1 h; saturación con pulsos de 10%NH₃/He, 90°C; barrido He, 90°C, 1 h; TPD 90-500°C + 1 h a 500°C), reducción a temperatura programada (Micromeritics Autochem II, TCD; acondicionamiento 5%O₂/He, 300°C, 2 h; TPR en 5%H₂/Ar 0-500°C o 950°C), y quimisorción de N₂O (Micromeritics Autochem 1910, TCD; acondicionamiento He, 220°C, 0,25 h; reducción 5%H₂/Ar, 220°C, 1 h; enfriamiento hasta 90°C en He; pulsos de 20%N₂O/He hasta saturación, 90°C).

Para preparar el catalizador monolítico, se molió el sólido en un molino de bolas, y se determinó su punto isoeléctrico. Se estudió la evolución de la distribución de tamaños de partícula (Malvern MasterSizer) tras molienda en seco y en suspensión acuosa a varios pH, y se determinó que la molienda más adecuada era en disolución acuosa a pH = 4, con una relación sólido/líquido de 1:2, durante 1 h. La pasta obtenida se diluyó hasta obtener una suspensión del 15%, a pH = 4, y se depositó en el monolito (cordierita, 250 csi) mediante percolación, succionando con una velocidad constante de 20 mm/min, hasta depositar la cantidad deseada. Finalmente, se calcinó el monolito a 500°C durante 5 h. Dada la complejidad añadida de caracterizar el catalizador monolítico, y dado que éste se preparó desde el catalizador granular, se ha supuesto en primera aproximación que las propiedades del catalizador monolítico y del catalizador granular son semejantes.

Se han probado ambos catalizadores, granular (0,16-0,25 mm) y monolítico, obtenidos a partir del mismo sólido inicial, en WGS y en CO-PROX, para purificación de H₂ en alimentación a pilas de combustible PEM, reduciendo el contenido de CO en la corriente, con un micro-reactor tubular automatizado (Microactivity-Reference PID Eng&Tech; controladores de flujo másicos para: H₂, CO y O₂; bomba de pistón Gilson HPLC para dosificar H₂O). La composición de la alimentación y de los gases de salida se ha medido con un Micro GC.

Los experimentos se realizaron a presión atmosférica y varias temperaturas, con una velocidad espacial de 12000 h⁻¹ (2 L_N/g/min). Las alimentaciones empleadas en los distintos experimentos se indican en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de reacción.

Compuesto	WGS	CO-PROX
CO, %	1	1
H ₂ O, %	2	–
O ₂ , %	–	1
H ₂ , %	–	60
He	Balance	

3. Resultados y discusión

La Figura 1 muestra la comparación entre las actividades de los catalizadores granular y monolítico en ambos procesos. Se puede observar que el catalizador monolítico resulta algo más activo que el granular a alta temperatura en WGS, y mucho más activo que el granular en CO-PROX, lo que resulta sorprendente.

Se han obtenido resultados

semejantes con otras formulaciones catalíticas (CuO/Ce_{0,94}Sn_{0,06}O₂) tanto en WGS y CO-PROX como en WGS asistida por oxígeno², que se han atribuido a modificaciones sufridas por el material durante el proceso de molienda.

4. Conclusiones

Dado que ambos catalizadores se prepararon a partir del mismo sólido, se esperaba que el catalizador granular resultase más activo, dadas las condiciones fluidodinámicas del monolito (flujo laminar), que desfavorecen el acceso de los gases reactivos a la superficie del catalizador. Sin embargo, se ha observado que el monolito ha resultado más activo. Este resultado implica que, necesariamente, se ha producido una transformación del sólido, probablemente durante la etapa de molienda en húmedo, que es necesario estudiar y que probablemente ha favorecido la dispersión y la interacción entre los componentes, y las propiedades redox del material.

Referencias

1. I.P. Jain, Int. J. Hydrog. Energy 34 (2009) 7368-7378.
2. L. Urbina, O. Guaresti, A. Iglesias, J.L. Ayastuy, M.P. González-Marcos, M.Á. Gutiérrez-Ortiz, J.R. González-Velasco, Libro de Resúmenes XXV CICat (2016) 96.

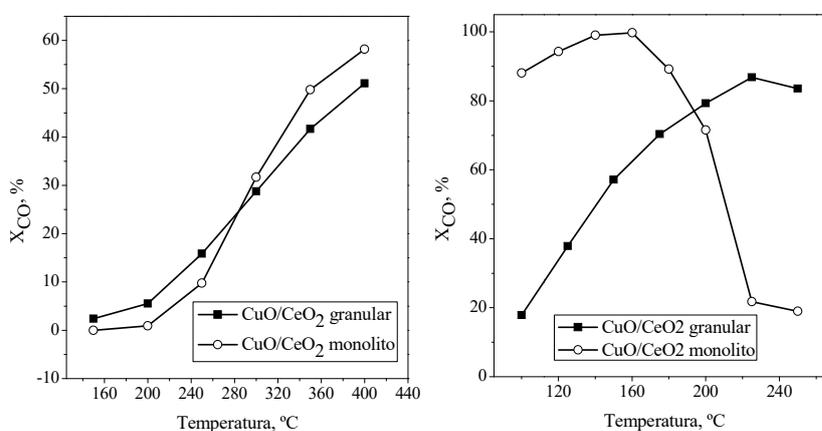


Figura 1. Actividad de los catalizadores en WGS (izquierda) y CO-PROX (derecha).

Caracterización in-situ de las propiedades redox de catalizadores basados en NiO para la deshidrogenación oxidativa de etano mediante espectroscopía XAS

D. Delgado,^a B. Solsona,^b R. Sanchís,^b J. A. Cecilia,^c A. Caballero,^d E. Rodríguez-Castellón,^c J. M. López Nieto^{a,*}

^a Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València, UPV-CSIC, Valencia, España

^b Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Valencia, Valencia, España

^c Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Málaga, Málaga, España

^d Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, CSIC-Universidad de Sevilla, Sevilla, España

*Autor principal: jmlopez@itq.upv.es

1. Introducción

El alto consumo energético derivado de los procesos de producción de etileno (principalmente craqueo en fase vapor), unido a la creciente demanda anual, ha supuesto que la búsqueda de procesos alternativos para su obtención sea un tema recurrente en el campo de la catálisis heterogénea.¹ De entre las vías alternativas para la obtención de etileno, la deshidrogenación oxidativa (DHO) de etano constituye el proceso con mayor proyección en vistas a una posible aplicación industrial.² Dejando a un lado los sistemas catalíticos basados en bronces de molibdeno con estructura tipo M1,³ los materiales basados en NiO constituyen uno de los catalizadores más prometedores para esta reacción. Pese a que el NiO puro muestra selectividades a etileno bajas, existe la posibilidad de disminuir el número de centros no selectivos empleando catalizadores soportados o dopados, llegando a rendimientos a etileno de hasta el 40%.^{2,4} Dado que la presencia de centros activos no selectivos está relacionada con una alta reducibilidad de los materiales, en este trabajo hemos abordado el estudio de las propiedades redox de catalizadores basados en NiO mediante experimentos in-situ de espectroscopía de absorción de Rayos X.

2. Experimental

La síntesis y propiedades catalíticas en la DHO de etano de los catalizadores soportados sobre SiO₂ y una arcilla pilareada (PCH-Ti), con contenidos de NiO del 10 y 20%, respectivamente, se presentaron anteriormente.⁴ Los espectros XAS en el borde de absorción Ni-K se obtuvieron en la línea CLAES del sincrotrón ALBA de Barcelona, utilizando una celda de medida diseñada por ALBA y el ITQ. Los catalizadores de NiO, soportados y promovidos con distintos metales y no metales se sometieron a tratamientos consecutivos de reducción-reoxidación-reducción en corrientes de H₂/He, O₂/He y etano/He a una temperatura de 450 °C. Las cinéticas de reducción y reoxidación bajo las distintas atmósferas se calcularon mediante combinaciones lineales utilizando los catalizadores frescos y Ni(O) como referencias.

3. Resultados y discusión

En la Figura 1 se muestran los espectros XANES in-situ resueltos en el tiempo y sus correspondientes curvas cinéticas de reducción-reoxidación-reducción de un catalizador poco selectivo en la DHO de etano, como NiO soportado sobre sílice de alta área (10% NiO/SiO₂, Fig.1A, S_{etileno} = 30 %), y de un catalizador altamente

selectivo, como NiO soportado sobre una arcilla pilareada con Ti (20% NiO/PCH-Ti, Fig.1B, $S_{\text{Etileno}} = 80\%$). En ambos casos se observa la transición entre el espectro XANES típico del NiO (hombro de baja intensidad a 8334 eV y una línea blanca muy intensa a 8349 eV) y del Ni metálico (hombro de mayor intensidad a 8334 eV y línea blanca poco intensa a 8349 eV), bajo las distintas corrientes.

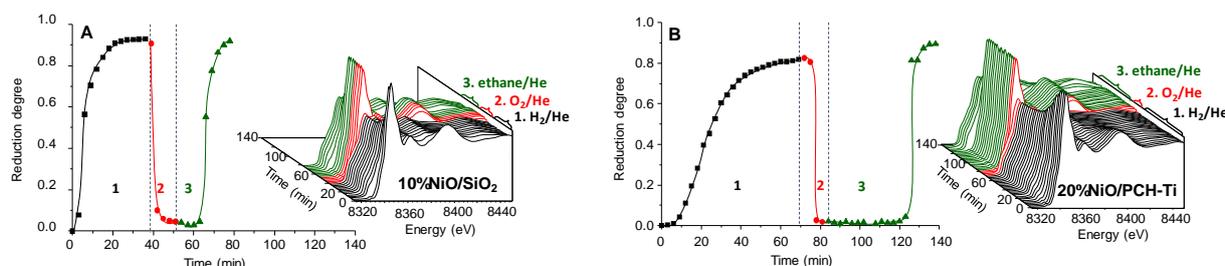


Figura 1. Espectros XANES in-situ resueltos en el tiempo en el borde Ni-K durante los tratamientos secuenciales de reducción-reoxidación-reducción en H₂/He (etapa 1), O₂/He (etapa 2) y etano/He (etapa 3), y sus correspondientes cinéticas calculadas mediante combinación lineal de espectros. A) 10% NiO/SiO₂, B) 20% NiO/PCH-Ti. Temperatura = 450 °C

Sin embargo, ambos materiales presentan claras diferencias en su comportamiento redox, sobre todo bajo atmósferas reductoras (Fig.1, etapas 1 y 3). Se puede observar como la reducción en H₂/He tiene lugar de forma mucho más rápida para el catalizador poco selectivo, 10% NiO/SiO₂ (Fig.1A, etapa 1), que para el catalizador selectivo, 20% NiO/PCH-Ti (Fig.1B, etapa 1). A su vez el catalizador selectivo 20% NiO/PCH-Ti muestra un periodo de inducción para la reducción en etano/He mucho más largo (Fig.1B, etapa 3) que el catalizador 10% NiO/SiO₂ (Fig.1A, etapa 3). En cambio, ambos catalizadores presentan una rápida reoxidación en O₂/He (Fig.1, etapa 2). Estos resultados ponen de manifiesto la importancia de la etapa de reducción durante los ciclos catalíticos. En este sentido cinéticas de reducción lentas y de reoxidación rápidas parecen favorecer un suministro de oxígeno más gradual (mediante un mecanismo de tipo Mars-van Krevelen), lo que daría lugar a una mayor selectividad a etileno en la DHO de etano.

4. Conclusiones

Se han estudiado las propiedades redox de catalizadores basados en NiO (tanto catalizadores soportados como promovidos con distintos metales y no metales) para la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno mediante experimentos de absorción de Rayos X in-situ. Se ha observado una correlación entre su comportamiento en condiciones reductoras (en H₂/He y etano/He) y sus propiedades catalíticas en la DHO de etano. Así, los catalizadores más selectivos a etileno presentan cinéticas de reducción lentas y largos periodos de inducción para la reducción, lo que asegura un suministro más controlado de oxígeno durante los ciclos catalíticos.

Referencias

1. J. J. H. B. Sattler, J. Ruiz-Martinez, E. Santillan-Jimenez, B. M. Weckhuysen, Chem. Rev. (2014) 10613-10653.
2. F. Cavani, N. Ballarini, A. Cericola, Catal. Today 127 (2007) 113-131.
3. J.M. Lopez Nieto, P. Botella, M.I. Vazquez and A. Dejoz (2002) Chem. Comm. 1906.
4. B. Solsona, P. Concepción, J. M. López Nieto, A. Dejoz, J. A. Cecilia, S. Agouram, M. D. Soriano, V. Torres, J. Jiménez-Jiménez, E. Rodríguez Castellón, Catal. Sci. Technol. 6 (2016) 3419-3429

Catalizadores Ru/Al₂O₃ para la conversión de CO₂ en gas natural sintético (GNS)

Adrián Quindimil, Beñat Pereda Ayo, José A. González Marcos, Juan R. González Velasco*

Grupo Tecnologías Químicas para la Sostenibilidad Ambiental TQSA, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco UPV/EHU, Barrio Sarriena, 48940-Leioa, Bizkaia, España

**juanra.gonzalezvelasco@ehu.es*

1. Introducción

La reducción progresiva de las emisiones de dióxido de carbono, como una vía para la reducción del impacto de gases de efecto invernadero en la atmósfera, es uno de los principales desafíos ambientales de la sociedad actual. En los últimos años se han considerado varias opciones tecnológicas para hacer frente a este desafío, entre las que la metanación de CO₂ está cobrando interés. Esta reacción consiste en hidrogenar CO₂ para producir CH₄ que pueda utilizarse como combustible (reacción de Sabatier). Sin embargo, la reacción de Sabatier (conocida ya hace casi un siglo) sólo es económicamente viable si el hidrógeno proviene de fuentes renovables y se dispone de catalizadores que permitan llevar el proceso a bajas temperaturas con elevadas conversiones (reacción muy exotérmica). Este doble proceso de generación y utilización de H₂ ofrece la posibilidad de almacenar excedente de energía renovable en forma de vector energético y, al mismo tiempo, emplear el CO₂ como materia prima para producir gas natural sintético¹. La mayoría de los metales del grupo VIII B soportados sobre óxidos tales como SiO₂, TiO₂, ZrO₂ y Al₂O₃ han mostrado actividad para la reacción de metanación del CO₂. De todos ellos, el Ru produce casi exclusivamente metano, mientras que los otros metales son menos reactivos, produciendo simultáneamente CH₄, CH₃OH y/o CO. El objetivo de este trabajo se ha centrado en preparar catalizadores Ru/Al₂O₃ que permitan obtener elevados niveles de conversión de CO₂ a CH₄ con cargas relativamente contenidas de rutenio, dado el elevado coste de este metal.

2. Experimental

Se han sintetizado un total de 5 catalizadores mediante el método de impregnación a humedad incipiente (IHI) variando el contenido de Ru entre 1 y 5 %. Se partió de Ru(NO)(NO₃)₃ en ácido nítrico diluido y γ -Al₂O₃ ($S_{\text{BET}} = 200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $d_p = 7 \text{ nm}$ y $V_p = 0.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). Debido a límites de solubilidad del precursor, en algunos casos, se necesitaron impregnaciones sucesivas hasta alcanzar la carga deseada. Tras cada impregnación, las muestras se secaban 6 h a 60 °C y otras 6 h a 120 °C. Posteriormente, se realizaban calcinaciones a 400 °C durante 4 h para estabilizar el metal en el catalizador. La actividad se determinó como conversión de CO₂ a CH₄ en ensayos de reacción en un reactor de lecho fijo (DI = 9mm y L = 300 mm) variando la temperatura de 175 a 425 °C. El caudal total de la alimentación fue de 250 mL min⁻¹ (GHSV=10.000 h⁻¹), y relación molar CO₂/H₂/He=1/4/1,25.

3. Resultados y discusión

La Tabla 1 muestra las principales propiedades físico-químicas de los catalizadores preparados. La γ -alúmina utilizada tiene una superficie específica de 214,4 m²g⁻¹ y un volumen de poro de 0,563 cm³g⁻¹, que disminuyen progresivamente con la

Tabla 1. Propiedades de los catalizadores

Muestra	$S_{\text{BET}}, \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_p, \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	τ, nm
Al ₂ O ₃	214,4	0,563	-
1%Ru/Al ₂ O ₃	198,4	0,411	27,1
2%Ru/Al ₂ O ₃	192,7	0,429	24,3
3%Ru/Al ₂ O ₃	185	0,417	28,7
4%Ru/Al ₂ O ₃	171,9	0,382	28,3
5%Ru/Al ₂ O ₃	178,8	0,425	31,6

incorporación de Ru, dada la formación de aglomerados RuO_x que bloquean los poros, reduciendo la capacidad de adsorción del soporte². Los tamaños de cristalito (τ) se estimaron a partir de los perfiles DRX (plano (110)), obteniéndose tamaño de cristalito de RuO_2 prácticamente independiente del contenido de metal. Para determinar el tipo de especies de Ru, así como su reducibilidad, se realizaron ensayos de reducción a temperatura programada. En la Figura 1 se muestran los perfiles H_2 -TPR de los catalizadores (1-5%) $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Todas las muestras se reducen a temperaturas inferiores a 200 °C, lo cual evidencia la fácil reducibilidad del Ru.

Los catalizadores presentan 3 bandas de reducción con máximos en torno a 90, 110 y 135 °C, respectivamente. Estas bandas se atribuyen a la reducción de óxidos de rutenio con diferente grado de interacción con el soporte. Entre los múltiples estados de oxidación del Ru, la especie RuO_2 es la que se ha descubierto como la especie mayoritaria³.

La Figura 2 muestra la influencia de la carga de Ru en el catalizador sobre la conversión de CO_2 , a distintos niveles de la temperatura de la reacción. Si bien una mayor carga proporciona mayor actividad, se observa un efecto saturante, obteniéndose conversiones prácticamente similares (o incluso inferiores) para cargas superiores al 4%. Conversiones superiores al 50% exigen cargas superiores al 3% y temperaturas de trabajo por encima de 325 °C, y son necesarias cargas de al menos 4% Ru y temperaturas de 350-400 °C para alcanzar conversiones de CO_2 superiores al 80%.

4. Conclusiones

Se ha estudiado el efecto de la carga de rutenio para catalizadores $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sintetizados por el método de impregnación a humedad incipiente, en la hidrogenación de CO_2 para la producción de gas natural sintético, en el intervalo de temperaturas comprendido entre 250 y 400 °C. La elevada reducibilidad del Ru garantiza la formación de especies metálicas activas a bajas temperaturas. Se necesitan cargas del 4% Ru para obtener elevadas conversiones de CO_2 (>80%), a temperaturas de reacción de 350-400 °C.

Referencias

1. M.S. Duyar, M.A. Arellano Treviño, R. J. Farrauto, Appl. Catal. B 168-169 (2015) 370-376.
2. E. Kok, J. Scott, N. Cant, D. Trimm, Catal. Today 164 (2011) 297-301.
3. S. Tada, O. James Ochieng, R. Kikuchi, T. Haneda, H. Kameyama, Int. J. Hydrogen Energy 39 (2014) 10090-10100.

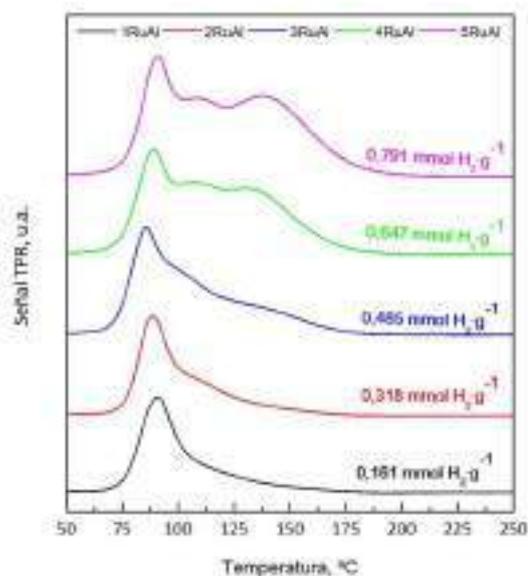


Figura 1. Perfiles H_2 -TPR de los catalizadores preparados.

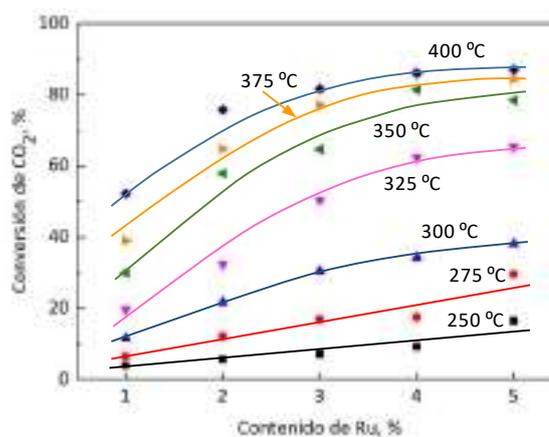


Figura 2. Efecto de la carga de Ru sobre la conversión de CO_2 a diferentes temperaturas de la reacción.

Energy-efficient methane valorisation in microwave-assisted reactors

Heidy Ramírez^a, Ignacio Julián^a, José Luis Hueso^a, Reyes Mallada^a, Jesús Santamaría^{a,*}

^a Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España

*Jesús Santamaría: jesus.santamaria@unizar.es

1. Introduction

Methane activation is the cornerstone of any process dealing with methane valorisation and a fundamental selectivity problem needs to be addressed from the very start: the severe reaction conditions required for the activation of the highly stable methane molecule are likely to cause degradation of the reaction products (C₂₊ hydrocarbons), which are considerably more reactive.

This work focuses on the one-step activation process via a non-oxidative coupling of methane (MNOC) to hydrocarbons (essentially ethylene, benzene and naphthalene). Recent reports on the application of lattice-confined single iron sites embedded in a silica matrix¹ have demonstrated the great promise of this route. During this reaction (carried out at 700-1000°C), methyl radicals are generated at the surface of the catalyst. The absence of oxygen results in higher selectivities towards hydrocarbons at conversions of ca. 50% and outstanding catalyst stability. The main challenge in the application of this non-oxidative route lies in the development of reactor systems able to control selectivity towards a desired product (short contact times result in higher ethylene selectivity and longer contact times in a higher productivity of aromatics), along with the optimization of the catalyst to achieve higher activities per unit volume.

The use of microwave-absorbing catalysts under microwave heating improves here energy efficiency, since the heat needed to drive this endothermic reaction can be directly supplied to the catalyst. In addition to energy savings, operating at a lower temperature in the fluid phase may lead to a considerable improvement in reaction selectivity by reducing undesired gas phase consecutive reactions. This can be maximized by designing catalysts that are specific microwave absorbers. Examples are numerous, including metal oxides, perovskites and zeolites.

In this study, the following bifunctional materials were tested under conventional (electrical oven) and microwave heating for the MNOC process: Mo/ZSM-5 with different Si/Al ratio (SAR = [23 – 80]), metal load (wt% Mo = [2 – 6%]) and shape (powdered and supported on monoliths) as well as Fe/SiO₂ based catalyst from Fe₂SiO₄.

2. Experimental

Mo/ZSM-5 based catalysts synthesized by impregnation method using Mo₂C and (NH₄)₆Mo₇O₂₄ as precursors were tested for MNOC at 700°C – 750°C under conventional and MW heating. Fe/SiO₂ catalysts were prepared using Fe₂SiO₄ as precursor. The iron silicate was first pre-treated under diluted HNO₃ to remove metal impurities and then mixed with pure SiO₂. This catalyst was tested for MNOC in the temperature range 900 – 1150°C using both heating systems.

The employed 100W MW cavity has a TE₁₁₁ resonant mode and was built on purpose to heat up catalyst powder samples and monoliths up to 1.5 cm height under a constant electromagnetic field (Figure 1.a).

Diluted methane, i.e. $\text{CH}_4:\text{N}_2 = 4:1$ for Mo/ZSM-5 and $2:1$ for Fe/SiO₂, was employed as reactive gas being the spatial velocity 3000 and 12000 mL/h·g_{cat}, respectively.

3. Results and discussion

In a first step, the dielectric properties of the selected catalyst materials were measured in order to ensure their ability to be heated by microwave radiation. The zeolite based catalysts could be heated up to 800°C. Fe/SiO₂ required a pretreatment with CH₄ at 900°C for 2 hours. The carbon deposits formed on the catalyst during the pretreatment allowed reaching MNOC temperatures under MW heating.

Preliminary tests showed that the catalytic activity of the Mo/ZSM-5, which is normally hindered by the rapid coke formation over the catalyst active sites, could be recovered by co-feeding CO₂ pulses as described in literature². As a result, steady-state benzene yield over 5% for the Mo/ZSM-5 catalyst at 700°C was obtained being the Si/Al ratio = 23 and Mo wt% = 6%.

Fe/SiO₂ catalysts could stand higher temperatures without morphological damage. Their activity was negligible under 850°C but became catalytically active above. The catalytic conversion raised sharply with temperature, mainly due to the thermal activation of the methane C-H bond (Figure 1.b). The catalyst basically had the role of changing the selectivity towards the products of interest, i.e. ethylene, benzene and naphthalene. The use of MW heating allowed shifting the products distribution thanks to the temperature gap between the gas phase and the catalyst.

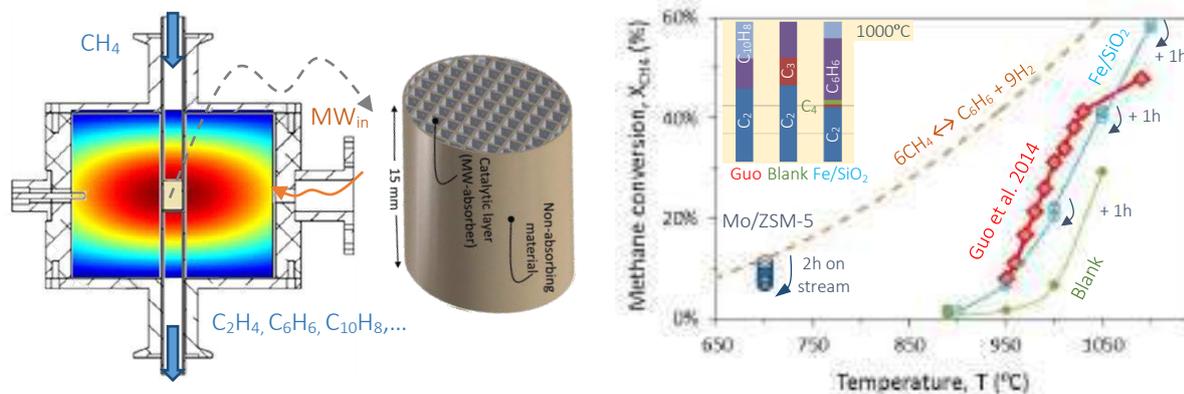


Figure 1. a) MW-reactor scheme with simulated EM field and detail on the structured catalyst, b) $x_{\text{CH}_4}(T)$ and S_{CH_x} with and without catalyst, compared to the thermodynamic methane dehydroaromatization (MDA) equilibrium and the results of Guo et al. (2014)¹

4. Conclusions

The promising high temperature methane activation for the production of valuable hydrocarbons has been proven to be energetically feasible by using MW heating. The selectivity to the products of interest could be adapted by controlling gas phase reactions due to the temperature gap between the catalyst and gas phase.

Acknowledgements

Financial support from the European Commission (ADREM H2020 GA nr. 680777) and the Regional Government of Aragon (DGA) is gratefully acknowledged.

References

1. X. Guo et al., Science 344 (2014) 616-619.
2. S. Yao et al., Ind. Eng. Chem. Res. 48 (2009) 713-718.

Oxidación parcial de metano con catalizadores de cobalto para la obtención de gas de síntesis

Ainara Moral^{a*}, Inés Reyero^{a,c}, Jordi Llorca^b, Fernando Bimbela^{a,c}, Luis M. Gandía^{a,c}

^a Grupo de Reactores Químicos y Biorreactores, Departamento de Química Aplicada, Universidad Pública de Navarra, Pamplona, 31006, España

^b Institute of Energy Technologies and Barcelona Research Center in Multiscale Science and Engineering, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, 08019, España

^c Institute for Advanced Materials (InaMat), Universidad Pública de Navarra, Pamplona, 31006, España

*Autora principal: ainara.moral@unavarra.es

1. Introducción

En los últimos años, las mejoras tecnológicas experimentadas y las nuevas técnicas de extracción han llevado a impulsar la explotación de nuevos yacimientos y fuentes de gas natural no convencionales. El aprovechamiento del gas natural podría ayudar a mitigar el calentamiento global y, de hecho, ha contribuido a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero en la última década. Entre las opciones existentes, la transformación del metano a gas de síntesis es una de las más estudiadas. Los procesos más habituales son el reformado con vapor de agua (*steam reforming*), reformado autotérmico y la oxidación parcial de metano (OPM). La OPM se distingue por ser una reacción exotérmica que da lugar a una relación molar H₂/CO teórica de 2 que resulta muy adecuada para la producción de combustibles sintéticos mediante la síntesis de Fischer-Tropsch. El desarrollo de catalizadores activos y estables para la OPM está siendo objeto de numerosas investigaciones, destacando los catalizadores de Ni así como diversos metales nobles. Sin embargo, el Co se ha comenzado a considerar mucho más recientemente, presentando como principal ventaja frente al Ni una mayor resistencia a la desactivación por depósito de coque.

En este trabajo se ha estudiado la oxidación parcial de metano con catalizadores basados en cobalto, con el objetivo de lograr desarrollar catalizadores activos, selectivos, y más estables. Se ha investigado la influencia de parámetros experimentales relevantes como son la velocidad espacial, la temperatura de reacción y la relación molar CH₄/O₂ en la corriente de alimentación, así como las condiciones de activación del catalizador. Los efectos se han evaluado por medio de la conversión de CH₄ y el rendimiento y selectividad a H₂ y CO. Los mejores resultados obtenidos se encuentran a la vanguardia del estado del arte en la OPM catalítica.

2. Experimental

Se prepararon diferentes catalizadores de cobalto mediante impregnación a humedad incipiente de diversos sólidos derivados de hidrotalcitas de Mg y Al, tanto comerciales como preparadas en el laboratorio. Se prepararon además catalizadores de tipo espinela conteniendo Co por coprecipitación a pH creciente, y se utilizaron otros óxidos mixtos de Mg y Al como soportes catalíticos. Los catalizadores se prepararon con contenidos en Co de 10 y 20 % en peso en el sólido final. Los catalizadores frescos y tras ser empleados en la OPM se caracterizaron mediante diferentes técnicas como la fisisorción de N₂, quimisorción de CO, difracción de rayos X (DRX), reducción en temperatura programada (RTP), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X operando (XPS) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Las reacciones se llevaron a cabo a 800 °C y muy altas velocidades espaciales (hasta 300 L N CH₄/(g_{cat}·h)) en una instalación automatizada de ensayos de actividad catalítica (Microactivity - Reference, PID Eng&Tech) empleando un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo de 30 cm de longitud y 9 mm de diámetro interno. El seguimiento de la reacción se realizó mediante cromatografía de gases en línea con un MicroGC (Agilent 490). La alimentación consistió en una mezcla de metano y aire sintético con una relación molar O₂/CH₄ de 0,5.

3. Resultados y discusión

A modo de ejemplo, la Figura 1 muestra algunos de los resultados obtenidos.

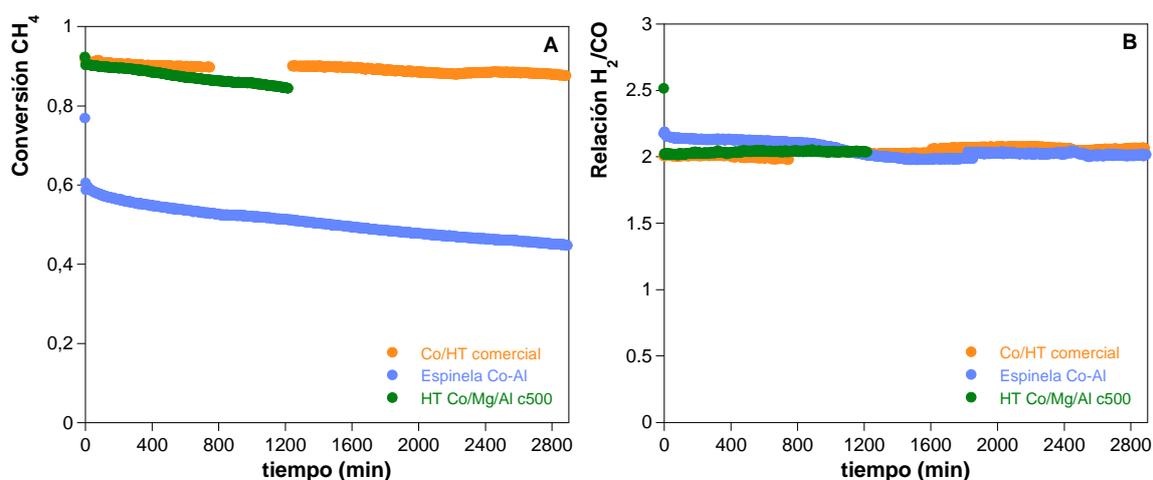


Figura 1. Conversión de CH₄ (A) y relación molar H₂/CO (B) obtenidas con los catalizadores indicados en reacciones de OPM a 800 °C y 300 L N CH₄/(g_{cat}·h).

Hay que llamar la atención sobre los buenos resultados obtenidos en términos de actividad y estabilidad con el catalizador de 20 % Co preparado sobre un soporte derivado de una hidrotalcita Mg/Al comercial, llegando a alcanzar valores de equilibrio termodinámico a 800 °C a velocidades espaciales muy elevadas (300 L N CH₄/(g_{cat}·h)) y manteniendo la actividad en experimentos prolongados (48 h). Por lo que respecta a la relación H₂/CO en el gas de síntesis producido, ésta se situó en valores en torno a 2. No se tiene constancia de la existencia de estudios previos que hayan alcanzado resultados tan exitosos utilizando catalizadores de Co.

4. Conclusiones

Los catalizadores de cobalto preparados sobre soportes derivados de sólidos de tipo hidrotalcita de Mg y Al presentan elevada actividad y estabilidad en la reacción de oxidación parcial de metano. Los catalizadores con un contenido de Co del 20 % preparados a partir de hidrotalcitas Mg/Al (comercial y sintetizada en el laboratorio) permitieron alcanzar conversiones de CH₄ cercanas al equilibrio termodinámico y mantenidas en experimentos de larga duración.

Agradecimientos

Los autores desean expresar su gratitud al Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO), Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN, prj. refs. ENE2012-37431-C03-03, ENE2015-66975-C3 y ENE2015-63969), y al Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) por la financiación del presente trabajo. También se agradece al MINECO la ayuda pre-doctoral concedida a Ainara Moral (Ref. num. BES-2013-062799).

Theoretical Simulation of the Catalytic CO₂ Activation and Dissociation on the Major Magnetite Fe₃O₄ Surfaces

David Santos-Carballal,^{a,*} Alberto Roldan,^a Nora H de Leeuw^{a,b,c}

^aSchool of Chemistry, Cardiff University, Main Building, Park Place, Cardiff CF10 3AT, United Kingdom

^bDepartment of Chemistry, University College London, 20 Gordon Street, London WC1H 0AJ, United Kingdom

^cDepartment of Earth Sciences, Utrecht University, Princetonplein 9, 3584 CC Utrecht, The Netherlands

*Corresponding author: SantosCarballalD@cardiff.ac.uk

1. Introduction

The spinel structured iron oxide magnetite (Fe₃O₄) is an important component of industrial catalysts for both oxidation/reduction and acid/base reactions due to the mixed valence state of the octahedral cation sublattice.¹ However, atomic-level mechanistic interpretations for many chemical processes are still unknown. Herein, we address the catalytic CO₂ activation and dissociation along with its adsorption and diffusion on the Fe₃O₄(001) and (111) surfaces obtained from density functional theory (DFT) calculations. A microkinetic model has been developed to describe the CO₂ dissociation and the simulated thermal programmed desorption (TPD).²

2. Computational details

We have used the Vienna *Ab-initio* Simulation Package (VASP) to carry out spin-polarized quantum mechanical calculations within the usual implementation of DFT. The generalized gradient approximation (GGA) Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) was employed as the exchange-correlation functional, together with the D2 semiempirical method of Grimme to model the long-range dispersion interactions. The core electrons were frozen and their interaction with the valence electrons was described by the projector augmented wave (PAW) method. The optimisation of the structures was conducted via a conjugates gradients technique. The initial magnetic moments were set following a high-spin ferromagnetic structure, *i.e.* with opposite spins in the tetrahedral and octahedral sites. We used the Dudarev *et al.* approach within the DFT + *U* framework for improving the description of the localised *d* states in Fe. Integrations in the reciprocal space were performed using a Γ -centred Monkhorst-Pack grid dense enough to ensure electronic and ionic convergence.

3. Results and discussion

We have calculated the fundamental aspects of the adsorption of CO₂ on the Fe₃O₄(001) and (111) surfaces for the different interaction modes, including the adsorption energies, structural parameters and vibrational frequencies. The electronic charge transfers were estimated between Fe₃O₄ and the CO₂ molecule and were rationalised in terms of the adsorbate molecular orbitals (MOs) and the density of states (DOS) of the surfaces. We found that the CO₂ molecule interacts more strongly with the (111) than with the (001) surface (see Figure 1) and that it gains electronic charge from Fe₃O₄ for each adsorption configuration. We have also investigated the mechanisms for the diffusion and dissociation of the CO₂ molecule catalysed by the Fe₃O₄ surfaces. The vibrational frequencies of the adsorbed CO₂ molecules at different surface coverages are used

to propose a kinetic model for the desorption process, allowing the simulation of the relative TPD temperatures for the $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ and the (111) surfaces.

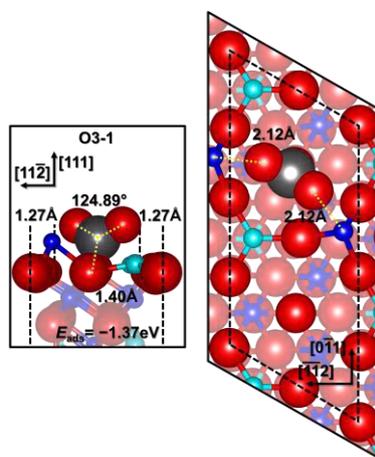


Figure 1. Side (left panel) and top (right panel) views of the CO_2 adsorption configuration that releases the largest adsorption energy (E_{ads}) on the $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ surface. Bond distances and CO_2 apex angles are shown. Fe atoms are in light and dark blue, O atoms are in red and C atom is in grey. Layers with atoms with dangling bonds are highlighted.

4. Conclusions

The adsorption and dissociation of the CO_2 molecule takes place on the $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ and the (111) surfaces. However, our results suggest that the feasibility of these processes is determined by the chemical environment of the different surface sites. Low levels of CO_2 coverage are important for the most energetically favourable dissociation. These findings are important in the interpretation of the catalytic properties of Fe_3O_4 .

References

1. R.M. Cornell and U. Schwertmann, *The Iron Oxides*, Second Edition (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG) 2003.
2. A. Roldán, G. Novell, J. M. Ricart and F. Illas, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 5101–5106.

Biocatalizadores soportados en xerogeles de carbono

H. García,* L.A. Ramírez-Montoya, I.D. Alonso-Buenaposada, J.A. Menéndez, A. Arenillas, M.A. Montes-Morán

Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC, Apartado 73, 33080 Oviedo

* *hector.g@incarcsic.es*

1. Introducción

Los xerogeles de carbono son materiales obtenidos a partir de la carbonización de los geles orgánicos resultantes de la polimerización de resorcinol y formaldehído. Variando las condiciones de polimerización se consigue controlar las características texturales de los materiales, pudiéndose así sintetizar un material a medida para cada aplicación. La posibilidad de controlar la porosidad y la estabilidad química que les confiere la carbonización hace que los xerogeles de carbono sean un material óptimo para el soporte de biocatalizadores. En nuestro trabajo hemos estudiado las interacciones entre distintas proteínas y la superficie hidrófoba del material así como la actividad catalítica de las biomoléculas soportadas.

2. Experimental

Los xerogeles de carbono se sintetizaron siguiendo la metodología detallada en la bibliografía [1]. Las inmobilizaciones de citocromo c se llevaron a cabo en cuatro materiales, CX-5, CX-15, CX-30 y CX-55, cuyos máximos de las distribuciones de tamaño de poro estaban centrados en alrededor de 5, 15, 30 y 55 nm, respectivamente. A su vez, cada uno de los materiales se incubó en tres buffers con distinto pH, fosfato pH 3 y pH 6 y carbonato pH 10, con una fuerza iónica total de 100 mM en los tres casos. Los xerogeles carbonizados se incubaron en los buffers durante las 24 horas previas a la inmobilización, en la que se usaron 10 mg de material con un tamaño de partícula de 1 a 2 mm. La inmobilización se llevó a cabo durante diferentes tiempos en viales de rosca con 5 mL de disolución de citocromo 0.5 mg/mL, a 30 °C y en agitación a 200 rpm. Para valorar la cantidad de proteína adsorbida se calculó la concentración de citocromo en el sobrenadante mediante la medida de absorbancia a 410 nm ($\epsilon = 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) en un equipo de espectrometría Shimadzu UV-2401. Como método adicional, la concentración de proteínas en disolución se estimó mediante el ensayo Bio-Rad (Bio-Rad Labs, ref. 500-0002) para cuantificar proteínas. Para valorar la actividad peroxidasa del citocromo c se usaron como sustrato ABTS y H_2O_2 (Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$ HPLC) y se siguió la reacción a través de la medida de absorbancia a 420 nm. Los ensayos de actividad se llevaron a cabo en un rango de pH entre 2 y 10. Posteriormente se evaluó la capacidad de reutilización del material sometándolo a lavados en agitación con buffer pH6, y repitiendo el ensayo de actividad.

3. Resultados y discusión

Las inmobilizaciones llevadas a cabo variando el pH indican que la capacidad de carga del material poroso se ve poco afectada por el pH de la solución inicial. En la figura 1 vemos que en CX-5 (poro de 5 nm) el tamaño de poro impide el acceso de la proteína al interior del material. El tiempo que se empleó en la inmobilización por otro lado es un factor determinante en la carga proteica final, ya que en los ensayos llevados a cabo durante 96 horas muestran valores más altos que los que se incubaron durante 24 horas. El

que la capacidad de adsorción de proteína de los xerogeles de carbono sea independientemente del pH que se utilice sugiere que las interacciones hidrofóbicas dominan este equilibrio y, por tanto, las diferencias en la carga superficial que la proteína experimenta con el pH de la disolución no conllevan un cambio en el resultado final de la inmovilización.

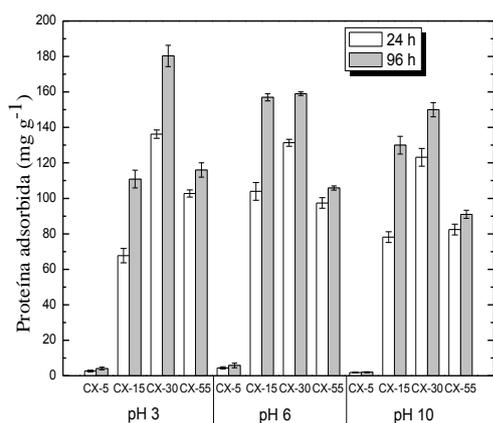


Figura 1. Adsorción de citocromo c

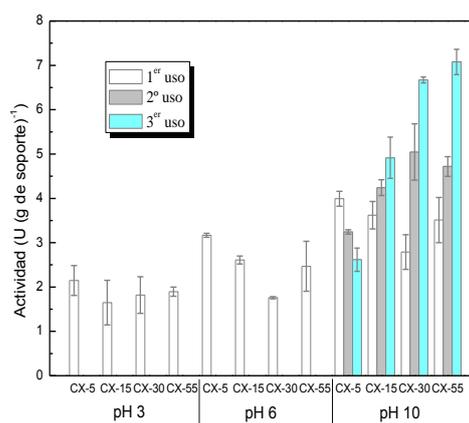


Figura 2. Actividad del citocromo c adsorbido

En la figura 2 se observa que la actividad catalítica de los cuatro soportes es similar a pesar de la poca cantidad de enzima que soporta CX-5. Esto sugiere que la actividad enzimática se debe a la proteína adsorbida en la superficie más externa del material, no a la que se encuentra en los poros. La actividad apenas varía para los tres pHs ensayados. Los ciclos de lavado, por otro lado, reducen la actividad del soporte CX-5 (poro de 5 nm, sin enzima en el interior de los poros) y aumenta progresivamente la actividad de CX-15, -30 y -55. Los resultados sugieren que la accesibilidad del sustrato al citocromo soportado en el interior de los poros de estos últimos soportes mejora y, por tanto, aumenta la actividad catalítica por gramo de material.

4. Conclusiones

Se han conseguido cargas proteicas elevadas (ca. 180 mg g⁻¹) en xerogeles de carbono con tamaños promedio de poro adecuados. Por el contrario, materiales con tamaños de poro similares a la biomolécula sólo son capaces de soportar pequeñas cantidades de proteína en la superficie más externa. Los valores de actividad para los cuatro soportes son muy parecidos, independientemente de la cantidad de enzima adsorbida y del tamaño de poro. Las biomoléculas alojadas en el interior de los poros parecen no ser accesibles al sustrato, lo que, al trabajar con cargas proteicas tan elevadas, reduce enormemente la eficiencia del sistema. Por último, la capacidad catalítica de los sistemas soportados en materiales con tamaños de poro adecuados (≥ 15 nm) aumenta con los sucesivos ciclos de lavado.

Referencias

1. I.D. Alonso-Buenaposada, N. Rey-Raap, E.G. Calvo, J. Angel Menéndez, A. Arenillas, Effect of methanol content in commercial formaldehyde solutions on the porosity of RF carbon xerogels, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 426 (2015) 13-18.

Multi-step chemoenzymatic transformations for the synthesis of enantiomerically pure products

Ángela Mourelle-Insua, Lía Martínez-Montero, Daniel González-Martínez, Vicente Gotor, Iván Lavandera, Vicente Gotor-Fernández*

Departamento de Química Orgánica e Inorgánica. Instituto Universitario de Biotecnología. Universidad de Oviedo. Avenida Julián Clavería s/n. Oviedo. 33006.

*Autor principal: vicgotfer@uniovi.es

1. Introduction

The design of stereoselective catalytic methods has reached a pivotal role in organic synthesis with straightforward implications in the industrial sector. Nowadays, asymmetric catalysis is based over three main pillars: (i) metal catalysis; (ii) organocatalysis; and (iii) biocatalysis.^[1] In this context, the use of enzymes has been consolidated in organic synthesis due to the high abundance of natural catalysts, commercial availability and possibility to carry out efficient and sustainable transformations with excellent atom efficiency.^[2] The repertoire of organic transformations catalyzed by enzymes has largely increased in the last three decades motivated by the high activity of most of them in aqueous, organic and neoteric media. In addition, the application of enzymatic immobilization techniques and the possibility to perform biocatalyst evolution using rational design and molecular biology tools have allowed the discovery of new enzyme variants with improved activities in comparison with the wild-type enzymes. However, single enzyme transformations seem to be not good enough in selected complex transformations, so the application of concurrent chemo- and multienzymatic transformations for the development of two or more steps in one-pot is gaining increasing attention.^[3]

Herein, the design of stereoselective cascade and sequential transformations will be disclosed paying special attention to the use of oxidoreductases and transferases for the production of valuable organic compounds in an asymmetric manner.

2. Experimental

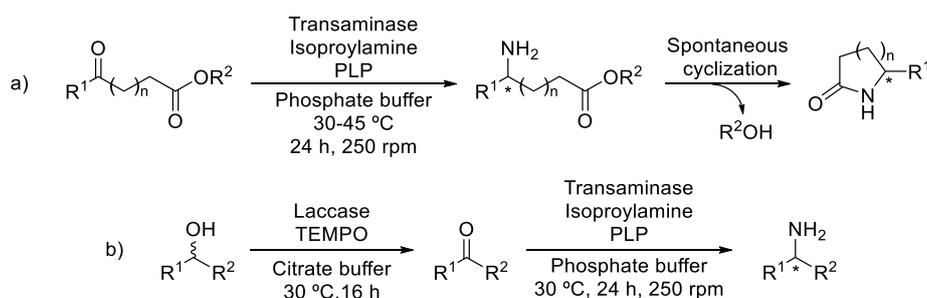
2.1. Stereoselective transformation of racemic keto esters into optically active lactams. A commercially available transaminase (2 mg) and the corresponding γ - or δ -keto ester (15-25 mM) were placed in a 1.5 mL Eppendorf tube. Then, a 100 mM phosphate buffer pH 7.5 (500 μ L) including pyridoxal-5'-phosphate (PLP, 1 mM) and isopropylamine (IPA, 1 M), and DMSO (12.5 μ L) were added. The reaction was shaken at 30 or 45 °C and 250 rpm for 24 h and stopped by addition of a saturated solution of Na₂CO₃ (200 μ L). Then the mixture was extracted with ethyl acetate (2 x 500 μ L) separating the organic layer by centrifugation. The resulting organic layers were combined and finally dried over Na₂SO₄. Conversions of the obtained lactams were determined by GC and the enantiomeric excess values were measured by chiral HPLC.

2.2. Sequential one-pot/two-step synthesis of enantiopure amines from racemic alcohols. In an open-to-air sealed tube, TEMPO (33 mol%) was added to a solution of the corresponding racemic alcohol (0.08 mmol) in a biphasic mixture of oxygen-saturated 50 mM citrate buffer pH 5 and MTBE (50% v/v, for a total volume of 1.6 mL). The reaction mixture was stirred for a few minutes to dissolve all the reagents, and then the

laccase from *Trametes versicolor* (5 U) was added. The reaction was stirred for 16 h at 30 °C, observing the complete evaporation of MTBE along this time. This fact led to a volume reduction from the initial 1.6 mL to 0.8 mL, changing the substrate concentration from the initial 50 mM to approximately 100 mM. To the resulting reaction crude, 200 mM phosphate buffer pH 9 (2.4 mL) containing IPA (1.33 M), PLP (1 mM) and DMSO (3.3% v/v) was added, leading to approximately 25 mM, 1 M and 2.5% v/v as substrate, isopropylamine and DMSO final concentrations, respectively and a pH around 7.5. Finally, the corresponding commercially available transaminase (12 mg) was added. The sealed tube was closed and the reaction shaken at 30 °C and 250 rpm for 24 h. After this time, the reaction was stopped by addition of an aqueous NaOH 10 M solution (3 mL). Then, the mixture was extracted with EtOAc (5 mL) and the organic layer was separated by centrifugation. The organic layers were combined and dried over Na₂SO₄. Conversion values into the corresponding optically active amines and their enantiomeric excess measurements were determined by GC analysis.

3. Results and discussion

In this communication the development of multi-step processes has been addressed by means of the proper combination of enzyme and chemical catalysis. Different processes have been carried out such as the conversion of prochiral γ - or δ -keto esters into optically active lactams or the stereoselective amination of racemic alcohols into enantioenriched amines (Scheme 1). In the first one, a screening of transaminases (TAs) has led to adequate conditions for the formation of amino esters, which spontaneously cyclized to chiral lactams in the reaction medium. In the second one, the combination of a laccase with a chemical mediator (TEMPO) has allowed the transformation of racemic alcohol into ketones, which have been subsequently transformed into chiral amines through enzymatic transamination using TAs.



Scheme 1. Development of multi-step stereoselective chemoenzymatic processes in one-pot: a) Transformation of γ or δ -keto esters into lactams: b) Stereoselective amination of racemic secondary alcohols.

4. Conclusions

The use of multiple (chemo)enzymatic transformations has been disclosed in order to obtain valuable optically active nitrogenated products such as lactams and amines. In general the proper selection of the biocatalyst has allowed the production of the products in high conversions and excellent optical purities.

References

1. C.A. Denard, J.F. Hartwig, H. Zhao, *ACS Catal.* 3 (2012) 2856-2864.
2. K. Drauz, H. Gröger, O. May, *Enzyme Catalysis in Organic Synthesis*. (2012) Wiley-VCH, Weinheim.
3. S.P. France, L.J. Hepworth, N.J. Turner, S.L. Flitsch, *ACS Catal.* 7 (2017) 710-724.

Glicosilación enzimática de dos polifenoles bioactivos, hidroxitirosol y galato de epigallocatequina

Noa Míguez^a, María Gimeno-Pérez^b, José Luis González-Alfonso^a, Mercedes Ramírez-Escudero^c, Laura Leemans^a, Antonio O. Ballesteros^a, Julia Sanz-Aparicio^c, María Fernández-Lobato^b, **Francisco J. Plou^{a,*}**

^a Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP), CSIC, 28049 Madrid

^b Centro de Biología Molecular Severo Ochoa (CBMSO), UAM-CSIC, 28049 Madrid

^c Instituto de Química-Física Rocasolano (IQFR), CSIC, 28006 Madrid

* e-mail: fplou@icp.csic.es

1. Introducción

La aplicación biotecnológica de los polifenoles de origen vegetal suele verse limitada por su baja biodisponibilidad y sus propiedades físico-químicas. La modificación de estas sustancias mediante glicosilación permitiría variar su estabilidad o su solubilidad en medio acuoso, alterando sus propiedades bioactivas. El empleo de enzimas en la glicosilación de polifenoles ofrece notables ventajas como son el empleo de condiciones suaves de reacción, la regioselectividad del proceso y la utilización de donadores de glicosilo de origen natural y no tóxicos [1].

Sin embargo, el rendimiento de la glicosilación de polifenoles suele ser por lo general muy bajo debido a que el centro activo de las enzimas utilizadas ha evolucionado para acomodar diferentes carbohidratos, pero no aceptores polifenólicos [2]. En nuestro consorcio GLICOENZ (<http://www.glicoenz.org>), combinamos diferentes técnicas de ingeniería de proteínas, análisis estructural y modelado molecular, con metodologías de reacción (incluyendo la inmovilización de enzimas), con el fin de obtener un mayor rendimiento de los derivados glicosilados.

En este trabajo presentamos el abordaje que se ha seguido, utilizando distintas enzimas microbianas, para glicosilar dos polifenoles bioactivos (Fig. 1): el hidroxitirosol (HT, presente en la aceituna) y el galato de epigallocatequina (EGCG, componente del té verde).

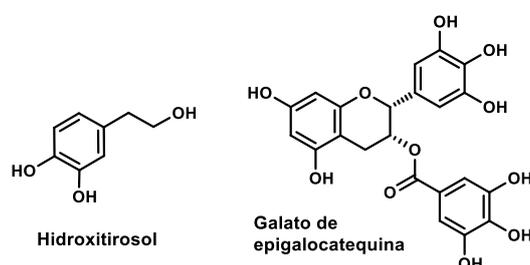


Figura 1. Estructuras de los polifenoles glicosilados enzimáticamente en este trabajo.

2. Experimental

La enzima β -fructofuranosidasa de la levadura *Xanthophyllomyces dendrorhous* (Xd-INV) se obtuvo según se describe en trabajos anteriores [3]. Las reacciones de fructosilación de HT se llevaron a cabo a 60°C con 100 g/L sacarosa en tampón acetato sódico 20 mM (pH 5.0) y 10 U/mL de enzima. Para la glicosilación de EGCG, se ensayaron diversas glucosiltransferasas comerciales (Novozymes, Amano), llevando a cabo las reacciones a 50°C con 100 g/L almidón en acetato sódico 10 mM (pH 5.6). Las reacciones se siguieron

mediante cromatografía en capa fina sobre placas de sílice con indicador fluorescente, y HPLC con columnas ACE 3 C18-PFP y ZORBAX Eclipse C18, empleando un detector de fotodiodos (PDA) en serie con uno evaporativo de dispersión de luz (ELSD). Los productos fueron caracterizados mediante espectrometría de masas de electrospray (ESI-TOF). Tras el escalado de las reacciones optimizadas, los productos se purificaron mediante HPLC semipreparativa o cromatografía en columna de gel de sílice. La caracterización estructural se realizó mediante RMN en colaboración con CIC bioGUNE.

3. Resultados y discusión

Para la introducción de un grupo fructosilo en el hidroxitirosol se ha utilizado la β -fructofuranosidasa de *X. dendrorhous*, con sacarosa como donador de fructosa. En ausencia de aceptor, esta enzima forma glucosa, fructosa y una serie de fructooligosacáridos (FOS), fundamentalmente neokestosa [3]. Variando las distintas condiciones de reacción, se lograron obtener aproximadamente 10 gramos por litro de fructosil-HT.

El transcurso y mecanismo de la reacción ha sido caracterizado por cristalografía mediante ensayos de “soaking” con los sustratos y el producto, realizados con el mutante inactivo Xd-INV D80A, que mostraron cómo el HT puede alojarse en dos sitios de unión de sustrato de esta enzima (Fig. 2).

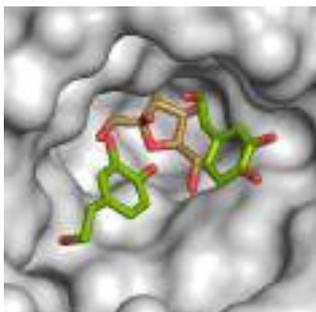


Figura 2. Complejo ternario formado por la β -fructofuranosidasa de *Xanthophyllomyces dendrorhous* (mutante inactivo Xd-INV D80A), fructosa (marrón) e hidroxitirosol (en verde).

Con relación a la glucosilación del EGCG, los resultados preliminares indican que es posible llevar a cabo esta transglucosilación con diversas glucanotransferasas de la familia GH13. No obstante, un aspecto fundamental es controlar la ruptura hidrolítica (catalizada por el propio tampón) del EGCG en epigallocatequina y ácido gálico, lo que disminuye el rendimiento de la reacción.

4. Conclusiones

Estamos desarrollando diversos métodos enzimáticos para la glicosilación de dos compuestos polifenólicos (HT y EGCG) con propiedades antiinflamatorias, neuroprotectoras, antitumorales, etc. Algunos de los productos obtenidos ya han sido purificados y caracterizados químicamente.

Agradecimientos

Este trabajo está siendo financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (Proyectos BIO2013-48779-C4-1,3,4-R y BIO2016-76601-C3-1,2,3-R). M.G.P está subvencionada por una FPU del MEC.

Referencias

1. L. Xu, T. Qi, L. Xu, M. Xiao. *J. Carbohydr. Chem.* 35 (2016) 1-23.
2. P. Torres, A. Poveda, J. Jiménez-Barbero, J.L. Parra, F. Comelles, A. Ballesteros, F.J. Plou*. *Adv. Synth. Catal.*, 353 (2011) 1077-1086.
3. D. Linde B. Rodríguez-Colinas, M. Estevez, A. Poveda, F.J. Plou, M. Fernández-Lobato. *Biores. Tech.* 23 (2012) 123-130.

Nanomateriales carbonosos procedentes de fuentes naturales útiles en la síntesis eficiente y ecológica de compuestos de interés farmacológico

D. González-Rodal,^{a,*} J. Przepiorski,^b E. Soriano,^{c†} A. J. López-Peinado,^a E. Pérez-Mayoral^a

^a Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica, UNED, Paseo Senda del Rey, 9, 28040, Madrid, España.

^b Institute of Chemical and Environmental Engineering, West Pomeranian University of Technology in Szczecin, Pulaskiego 10, 70-322, Szczecin, Poland.

^{c†} Fallecida; Instituto de Química Orgánica General, CSIC, c/Juan de la Cierva 3, 28006, Madrid, España.

*daniel.gonzalez@ccia.uned.es

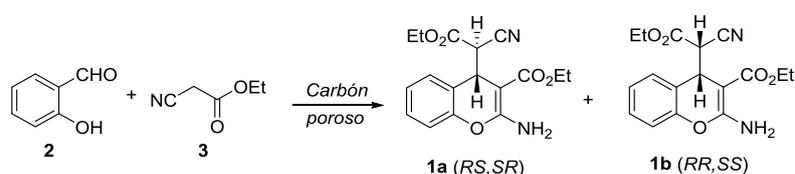
1. Introducción

Las reacciones multicomponente (RMC) son nuevas metodologías que permiten el acceso a sistemas heterocíclicos complejos de forma eficiente y sencilla¹. Su aplicación ha permitido el acceso a la síntesis de compuestos de interés industrial como los cromenos, heterociclos oxigenados de relevancia por sus propiedades terapéuticas². Más concretamente, los 2-amino-4H-cromenos, destacan por ser la estructura básica de numerosos fármacos comerciales. Aunque los carbones se han utilizado en numerosos procesos de Química Fina³, en escasas ocasiones se han empleado en la síntesis verde de este tipo de compuestos. En esta comunicación se presenta el desarrollo de una familia de materiales híbridos de carbón, con propiedades básicas, que permiten la síntesis de 2-amino-4H-cromenos de forma eficiente, selectiva, bajo condiciones de reacción suaves y en ausencia de disolventes, reduciendo así el impacto ambiental.

2. Experimental

La preparación de los nanomateriales carbonosos se llevó a cabo mediante el método descrito por Przepiorski et al⁴, utilizando mezclas homogéneas de tereftalato de polietileno (PET) y distintas cantidades de caliza natural (CAL), extraída de los depósitos mineros de Czatkowice (Polonia). Los materiales sintetizados se han caracterizado empleando diferentes técnicas: termogravimetría, adsorción/desorción de N₂, Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía de Transmisión (TEM). Su carácter básico se estudió mediante la determinación del punto de carga cero (PZC) de las muestras.

La actividad catalítica de los materiales objeto de estudio se evaluó en la síntesis de 2-amino-4H-cromenos **1**, mediante RMC (**Esquema 1**). Así, en un experimento típico, a una disolución de salicilaldehído **2** (2 mmol) y cianoacetato de etilo **3** (4 mmol) a 323 K, se añadió el catalizador (50 mg) y la mezcla se mantuvo con agitación durante 3h, tomando muestras a intervalos temporales. Los productos de reacción se caracterizaron mediante Resonancia Magnética Nuclear de Protón (¹H RMN). Además, se ha realizado un estudio computacional del mecanismo de reacción, empleando el software Gaussian 09, con funcional de densidad B3LYP y una base de cálculo 6-31G (d,p).



Esquema 1. Reacción entre salicilaldehído y cianoacetato de etilo para la obtención de cromenos.

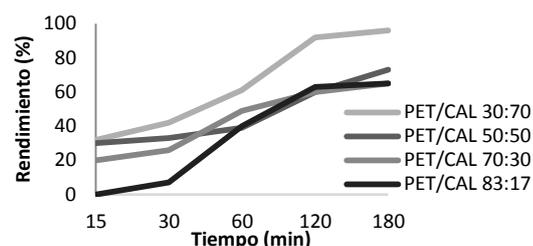
3. Resultados y discusión

Los materiales objeto de estudio muestran una elevada resistencia térmica, hasta 623 K. El análisis por DRX demostró que los materiales preparados están constituidos principalmente por CaO. El tamaño de los cristales de CaO sobre la superficie del carbón aumenta proporcionalmente a la cantidad de CAL. Se trata de materiales micro y mesoporosos (**Tabla 1**) estando la cantidad de PET relacionada con la microporosidad y el volumen de poro. La morfología de las muestras PET/CAL está íntimamente ligada a la composición de las muestras. Todos los materiales PET/CAL presentan un PZC en torno a 12, lo que confirma su marcado carácter básico. Los materiales sintetizados son activos en la síntesis de los cromenos **1**, obtenidos como mezclas diastereoméricas de los cromenos **1a/1b** en proporción 2:1, con rendimientos que oscilan entre buenos y excelentes, a las 3h de tiempo de reacción. En todos los casos estudiados se observó la transformación de CaO en el hidróxido correspondiente, Ca(OH)₂, en presencia de agua atmosférica, lo que provocó un descenso de la actividad catalítica.

El estudio computacional sugiere que la reacción transcurre a través de la siguiente secuencia: aldolización, heterociclación, deshidratación y adición de Michael.

Tabla 1. Parámetros texturales y actividad catalítica de PET/CAL en la síntesis de cromenos.

Catalizador	S_{BET} (m ² /g)	t-plot					
		S_{Total} (m ² /g)	$S_{Externa}$ (m ² /g)	S_{Micro} (m ² /g)	V_{total} (cm ³ /g)	V_{micro} (cm ³ /g)	V_{meso} (cm ³ /g)
CAL	33	35	35	0	0,11	0,02	0,09
PET/CAL 30:70	79	78	57	21	0,13	0,04	0,09
PET/CAL 50:50	131	131	67	64	0,2	0,06	0,14
PET/CAL 70:30	159	158	52	106	0,15	0,08	0,07
PET/CAL 83:17	326	327	74	253	0,26	0,16	0,1



4. Conclusiones

Los nanomateriales básicos híbridos carbonosos PET/CAL catalizan eficientemente la síntesis de cromenos **1**, en ausencia de disolvente y con condiciones suaves de reacción. Son materiales de gran estabilidad térmica y con una distribución de poros que se ubicada en el rango de micro y mesoporos. La especie catalítica activa predominante es el CaO o Ca(OH)₂ en el caso de los materiales hidratados. Los estudios computacionales realizados sugieren que el catalizador actúa activando los reactivos en las etapas de formación de enlaces C-C.

Agradecimientos

Este trabajo se ha financiado por Spanish Ministry (Proyecto CTM2014-5668-R).

Referencias

1. J. Zhu, H. Bienayme, *Multicomponent Reactions*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2005.
2. G. P. Ellis, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds: Chromenes, Chromanones and Chromones*, 31 (1977), John Wiley & Sons, Inc.
3. E. Pérez-Mayoral, V. Calvino-Casilda, M. Godino, A. J. López-Peinado, R.M. Martín-Aranda, Biologically Relevant Heterocycles. Chapter 15. Porous catalytic systems in the synthesis of bioactive heterocycles and related compounds, G. Brahmachari (Ed), Elsevier, (2015) 378-403.
4. J. Przepiórski, A. Czyżewski, R. Pietrzak, M. Toyoda, A. W. Morawski, *J. Hazard. Mater.* 263 (2013) 353-360.

Conversión catalítica de celulosa a derivados de ácido láctico mediante catalizadores heterogéneos

O. de la Iglesia^{a,b,*}, B. Murillo^b, B. Zornoza^b, C. Téllez^b, J. Coronas^b

^a Centro Universitario de la Defensa, Academia General Militar, 50090 Zaragoza, España.

^b Instituto de Nanociencia de Aragón (INA) y Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Universidad de Zaragoza, 50018 Zaragoza, España.

*Autor principal: oiglesia@unizar.es

1. Introducción

La alta demanda tanto de energía como de productos químicos ha sido hasta ahora satisfecha mediante combustibles fósiles. Sin embargo, la incertidumbre sobre el abastecimiento de estos recursos y la preocupación por el medio ambiente han producido un creciente interés por obtener diferentes productos a partir de la biomasa, que en muchos casos proviene de residuos vegetales. La biomasa contiene carbohidratos que pueden someterse a transformaciones para obtener productos de alto valor añadido. El ácido láctico y sus derivados tienen una amplia gama de aplicaciones en varios campos industriales, como la industria alimentaria, la industria textil y la industria farmacéutica y biomédica [1].

La producción industrial de ácido láctico se basa principalmente en la fermentación de materias primas vegetales. Este proceso biotecnológico necesita tiempos de reacción largos y un control preciso de las condiciones de reacción. Además, la fermentación produce una gran cantidad de residuos. Estos problemas pueden resolverse por medio de catalizadores heterogéneos inorgánicos [2].

En la bibliografía se pueden encontrar numerosos trabajos que tratan la conversión catalítica de azúcares a ácido láctico y sus derivados [1, 3, 4], sin embargo, el objetivo de este trabajo es el uso de celulosa como materia prima con el fin de llevar a cabo su hidrólisis y transformación catalítica en una única etapa.

2. Experimental

Como catalizador se ha utilizado Sn-MCM-41. La síntesis de este material se lleva a cabo a partir de un gel precursor con un relación molar 6 TEOS: 1 CTABr: 900 H₂O: 4 NaOH: 0,08 SnCl₂. La síntesis se realiza a 80 °C durante 8 horas con. Tras la síntesis, el material es calcinado en aire a 650 °C durante 8 horas con el fin de eliminar el surfactante de sus mesoporos. El material ha sido caracterizado mediante difracción y fluorescencia de rayos X (XRD y XRF), microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), análisis termogravimétricos (TGA) y medidas de adsorción de nitrógeno.

Los ensayos catalíticos se han realizado en un reactor discontinuo de tipo autoclave. En el autoclave se introducen 202,5 mg de celulosa, 160 mg de catalizador, 8 g de metanol y 30 mg de naftaleno, que se emplea como patrón interno. La reacción se lleva a cabo en un horno rotatorio para asegurar una mezcla homogénea a temperaturas entre 160 y 200 °C durante 20-72 horas. Tras la reacción se separaron los productos de reacción mediante centrifugación y se analizaron por GC-MS y análisis de UV. La conversión de celulosa se determinó por análisis termogravimétrico de los sólidos recuperados.

3. Resultados y discusión

Mediante las técnicas de caracterización utilizadas en el catalizador se puede decir que el Sn-MCM-41 tiene la típica estructura mesoporosa hexagonal. El análisis termogravimétrico muestra que el proceso de calcinación es suficiente para eliminar el surfactante de los poros. Por último, mediante el análisis de fluorescencia de rayos X se ha determinado una relación atómica Si/Sn de 39,8, lo que indica que el estaño se ha introducido en la estructura mesoporosa del MCM-41.

En la Figura 1 se presentan los rendimientos a lactato de metilo obtenidos en función de las condiciones de reacción. Como puede observarse, a 220 °C y 48 horas se obtiene un rendimiento a lactato de metilo de 9,5 %. A partir de 200 °C se producen reacciones de descomposición que hacen descender el rendimiento a este producto a partir de las 48 horas de reacción.

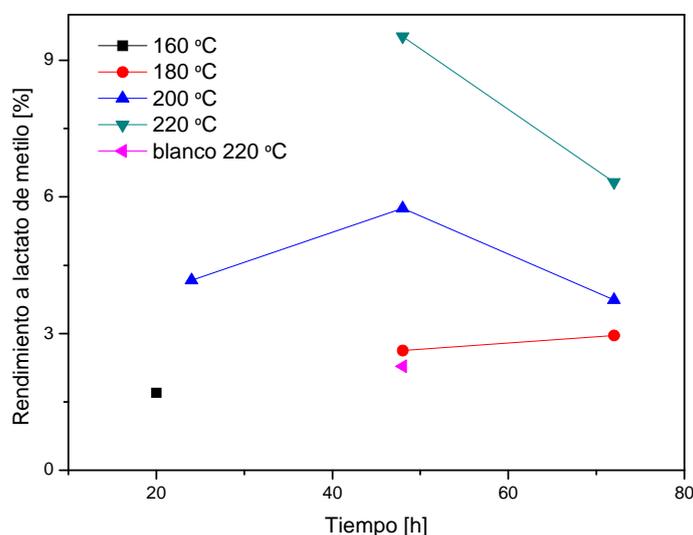


Figura 1. Rendimiento a lactato de metilo en diferentes condiciones de reacción.

4. Conclusiones

Se ha llevado a cabo la transformación de celulosa a lactato de metilo realizando los procesos de hidrólisis y conversión catalítica en una sola etapa. Se ha estudiado la influencia de la temperatura y el tiempo de reacción, determinando que las condiciones óptimas son 220 °C y 48 horas.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida al Ministerio de Economía y Competitividad (MAT2013-40556-R y MAT2016-77290-R).

Referencias

1. M.S. Holm, S. Saravanamurugan, E. Taarning, *Science* 328 (2010) 602-605.
2. D.A. Bulushev, J.R.H. Ross, *Catal. Today* 171 (2011) 1-13.
3. B. Murillo, A. Sánchez, V. Sebastián, C. Casado-Coterillo, O. de la Iglesia, M.P. López-Ram-de-Viu, C. Téllez, J. Coronas, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 89 (2014) 1344-1350.
4. B. Murillo, B. Zornoza, O. de la Iglesia, C. Téllez, J. Coronas, *J. Catal.* 334 (2016) 60-67.

Reducción de Meerwein–Ponndorf–Verley de ciclohexanona sobre zeolitas MFI de porosidad jerarquizada con zirconio

I. Moreno,^{a,b,*} M. Linares,^a D.P. Serrano^{a, b}

^a Grupo de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Rey Juan Carlos, Móstoles, Madrid

^b Unidad de Procesos Termoquímicos. IMDEA Energía, Móstoles, Madrid

**ines.moreno@urjc.es*

1. Introducción

La reacción de Meerwein–Ponndorf–Verley (MPV) consiste en la reducción de grupos carbonilos mediante la transferencia de hidrógeno por parte de un alcohol. Debido a su simplicidad y bajos requerimientos en cuanto a pureza de reactivos y condiciones de reacción, en los últimos años esta transformación ha adquirido cierta relevancia en procesos de valorización de biomasa¹. Tradicionalmente, la reducción de MPV se ha llevado a cabo en presencia de ácidos tipo Lewis homogéneos como son los alcóxidos de zirconio o aluminio. Sin embargo, su utilización presenta serias limitaciones en cuanto a su recuperación y reutilización. Por ello, actualmente, existe un creciente interés en el desarrollo de catalizadores heterogéneos de acidez moderada que sean activos en este tipo de reacciones como, por ejemplo, los materiales zeolíticos parcialmente sustituidos con zirconio^{1,2}. Sin embargo, debido a su reducido tamaño de poro, la potencial aplicación de estas zeolitas en procesos que impliquen el procesamiento de moléculas de gran tamaño, puede verse restringido. En este contexto, el presente trabajo se centra en la síntesis y aplicación catalítica de materiales zeolíticos de porosidad jerarquizada con zirconio para su aplicación en reacciones de reducción de MPV.

2. Experimental

Los materiales zeolíticos de porosidad jerarquizada con zirconio preparados en este trabajo se obtuvieron mediante el método basado en la silanización de unidades protozeolíticas. Para ello, se emplearon tetracloruro de zirconio ($ZrCl_4$) y tetraetilortosilicato (TEOS) como fuentes de Zr y Si, respectivamente. Dichos materiales se sintetizaron con estructura MFI, utilizando hidróxido de tetrapropilamonio como agente director de la estructura zeolítica, una relación Si/Zr molar de 60, un tiempo de cristalización de 7 días y cantidades de agente silanizante, fenilaminopropiltrimetoxisilano, de 5, 8, 12% molar respecto a la cantidad de TEOS. Estos materiales se denominaron, respectivamente, h-ZrS-1(5%), h-ZrS-1(8%) y h-ZrS-1(12%). A efectos comparativos, se sintetizó también un material microporoso de referencia denominado ZrS-0.

La actividad catalítica de estos materiales se evaluó en la reacción test de reducción MPV de ciclohexanona a ciclohexanol empleando 2-propanol como agente de transferencia de hidrógeno a 80 °C, presión atmosférica y un tiempo de reacción de 24 h.

3. Resultados y discusión

Los análisis de difracción de rayos X realizados a alto ángulo indicaron que todas las zeolitas sintetizadas presentaron un elevado grado de cristalinidad a excepción del material Zr-MFI-12, en cuyo difractograma no se distinguen con nitidez las señales de difracción de la estructura MFI. Los valores de las propiedades

texturales, obtenidas a partir de las isotermas de adsorción-desorción de Ar a 87 K, se recogen en la Tabla 1. La zeolita de referencia Zr-MFI-0 presenta valores de S_{BET} y de S_{PA} de 470 y 91 m^2/g , respectivamente, los cuales son superiores a los típicos de materiales con estructura MFI puramente microporosos, lo que sugiere que la incorporación de Zr en la red zeolítica genera cierta porosidad adicional en este material. Los valores de estos dos parámetros texturales son superiores en los materiales Zr-MFI-5 y Zr-MFI-8, debido a la formación de un sistema poroso secundario generado por el agente silanzante durante el proceso de cristalización. Según las distribuciones de poro (Figura 1), dicha porosidad adicional presenta un tamaño comprendido entre 10-60 Å. El material Zr-MFI-12 presenta un valor de S_{BET} cercano 900 m^2/g y un valor de superficie asociada a los microporos zeolíticos, S_{MZ} , muy bajo (66 m^2/g), lo que es congruente con el carácter amorfo del mismo. Sin embargo, cabe señalar que este material presenta una porosidad muy homogénea de tamaño cercano a los 30 Å. Los resultados de actividad catalítica (Tabla 1) revelan que todos los materiales son activos en la reacción de reducción de MPV de ciclohexanona. Se puede comprobar que el valor de conversión aumenta, en términos generales, a medida que lo hacen los valores S_{BET} y S_{PA} , indicando que la conversión depende, en gran medida, de la mayor accesibilidad de la molécula de ciclohexanona a los centros activos del catalizador. El hecho de que la zeolita de referencia presente un valor de conversión cercano al material Zr-MFI-5, confirmaría la presencia de cierta porosidad adicional generada por la incorporación de Zr en la estructura MFI. Por último, cabe destacar la elevada selectividad de estos materiales, superior al 89 %, hacia el producto de interés (ciclohexanol).

Tabla 1. Propiedades texturales y catalíticas de los materiales zeolíticos MFI con Zr.

Muestra	S_{BET}^A (m^2/g)	S_{MZ}^B (m^2/g)	S_{PS}^B (m^2/g)	V_{MZ}^B (cm^3/g)	V_{PS}^B (cm^3/g)	Reducción MPV de ciclohexanona	
						X (%)	$S_{ciclohexanol}$ (%)
ZrS-1	470	378	91	0,202	0,147	45,3	89,5
h-ZrS-1 (5%)	621	292	329	0,156	0,228	40,7	96,3
h-ZrS-1 (8%)	732	381	350	0,204	0,224	65,6	92,6
h-ZrS-1 (12%)	903	66	836	0,035	0,383	91,4	93,7

^A Isotermas de Argón a 87 K, ^B Aplicando método NL-DFT a Isotermas de Argón a 87 K

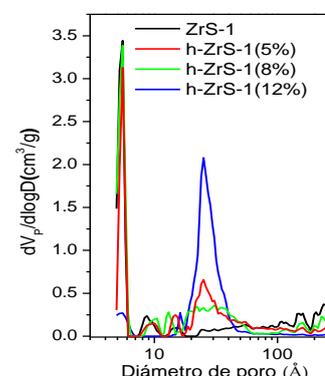


Figura 1. DTP estimadas mediante el método NL-DFT

4. Conclusiones

Mediante el método de silanización de unidades protozeolíticas es factible la síntesis de materiales zeolíticos tipo MFI de porosidad jerarquizada con Zr incorporado en su estructura, suponiendo esto una mayor accesibilidad y actividad catalítica en la reacción de reducción de MPV de ciclohexanona. Empleando cantidades de agente silanzante superiores a 12% molar, el material no cristaliza adecuadamente, pero posee una porosidad homogénea centrada en 30 Å. La conversión de la ciclohexanona depende en mayor medida de su accesibilidad a los centros activos que del grado de cristalinidad del material.

Referencias

1. J. Wang, S. Jaenicke, G. Khuan Chuah, RSC Adv. 4 (2014) 13481-13489
2. H. Y. Luo, D. F. Consoli, W. R. Gunther, Y. Román-Leshkov, J. Catal. 320 (2014) 198-207

Actividad catalítica de nanopartículas de TiO₂ facetado en la condensación de compuestos oxigenados presentes en fracciones acuosas derivadas de la biomasa

A. Fernández-Arroyo,^a M.A. Lara,^b M.E. Domine,^{a*} M. J. Sayagués,^b J.A. Navío,^{b*} M.C. Hidalgo^b

^a Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC). Universidad Politécnica de Valencia. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Avda. de los Naranjos s/n, 46022, Valencia, España.

^b Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, CSIC-Universidad de Sevilla, Américo Vespucio 49, 41092, Sevilla, España.

* mdomine@itq.upv.es, navio@us.es

1. Introducción

La valorización de biomasa de tipo lignocelulósica supone una alternativa sostenible frente a los problemas medioambientales asociados a las fuentes fósiles para la producción de combustibles y productos químicos. En este contexto, y tras un tratamiento de la biomasa mediante procesos de pirólisis rápida¹, se obtienen los aceites de pirólisis o *bio-oils*: mezclas complejas que contienen agua y una gran variedad de compuestos orgánicos oxigenados cuya reactividad impide su almacenamiento y uso directo. Tras un proceso de “*upgrading*” basado en una separación L-L mediante la adición de agua, se obtienen fracciones acuosas que contienen ácidos, aldehídos, cetonas y alcoholes de bajo peso molecular, junto con pequeñas cantidades de otros compuestos más pesados, que constituyen actualmente corrientes residuales en las biorefinerías². El empleo de catalizadores heterogéneos es una estrategia ideal para la transformación de estos compuestos orgánicos de cadena corta y poco valor, en mezclas de hidrocarburos y compuestos aromáticos de utilidad como precursores de combustibles. Este proceso consiste en reacciones consecutivas de formación de enlaces C-C como la condensación aldólica o la cetonización. Óxidos mixtos basados en Ce-Zr³ u otros metales de transición como el Ti⁴ han sido utilizados en este proceso debido a su carácter bifuncional, pero es necesario analizar estos catalizadores bajo condiciones de operación más cercanas a la realidad industrial. Por ello, en este trabajo se ha evaluado la actividad y estabilidad de materiales basados en TiO₂ en la transformación de compuestos oxigenados ligeros presentes en una mezcla acuosa modelo que simula la complejidad de un efluente real de biorefinería, bajo condiciones de operación moderadas.

2. Experimental

Los catalizadores basados en TiO₂ facetado han sido sintetizados mediante procedimiento hidrotermal utilizando como precursores tetra-isopropóxido o tetra-butóxido de titanio (muestras ISO y BUT) junto con la adición de HF. Su actividad y estabilidad se ha comparado con otros TiO₂ comerciales: anatasa, rutilo y P25, empleados en reacción según adquiridos. Los materiales han sido caracterizados mediante diferentes técnicas (DRX, XRF, XPS, Raman, adsorción de N₂, SEM, TEM, etc.). Los experimentos catalíticos se han llevado a cabo en reactores de tipo autoclave a una temperatura de 200°C y 13 bar de N₂ utilizando 150 mg de catalizador y 3 g de una mezcla acuosa modelo que incluye ácido acético, propanal, acetol y etanol. Las mezclas de reacción han sido analizadas mediante GC-FID y GC-MS y los resultados obtenidos se expresan como rendimientos a productos C5-C8 (intermedios), C9-C10 y productos totales.

3. Resultados y discusión

Se han ensayado distintos óxidos de Ti en la reacción de condensación observándose que los materiales basados en TiO₂ facetados (ISO y BUT) presentan rendimientos a productos orgánicos ligeramente mayores a los obtenidos con TiO₂ (P25) y resultados muy superiores a los obtenidos con las muestras comerciales de TiO₂ (anatasa y rutilo) (Tabla 1). Estos catalizadores muestran conversión total de acetol, altas conversiones de propanal (>84%) y conversiones medias de etanol (~50%) y ácido acético (~20%). Las diferencias de actividad observadas están directamente relacionadas con las propiedades físico-químicas y texturales de estos materiales. En primer lugar, las muestras ISO y BUT presentan elevadas áreas superficiales (~100 m²/g) y una morfología regular, estudiada mediante SEM y TEM, basada en *platelets* conformados por

nanopartículas de TiO₂ parcialmente aglomeradas (50-100 nm) (Figura 1). Además, se ha comprobado mediante medidas de DRX y Raman que estos materiales muestran únicamente la fase cristalina de la anatasa y que el empleo de HF durante su síntesis provoca el crecimiento preferencial de los cristales de TiO₂ (intensidad relativa entre picos) de manera que ambos materiales exponen preeminentemente el plano (001) (en proporciones de 55% y 69%, respectivamente) en detrimento del plano (101), termodinámicamente más estable. El plano (001) es conocido por ser catalíticamente más reactivo debido a la mayor densidad de átomos de Ti subcoordinados⁵, sitios activos igualmente relacionados con la adsorción de piridina⁶ y por tanto con la presencia de acidez tipo Lewis, altamente beneficiosa en este tipo de reacciones.

Tabla 1. Propiedades físico-químicas y texturales y resultados de actividad catalítica de los materiales estudiados.

TiO ₂	Área Sup. (m ² /g) ^a	Intensidad relativa DRX		% F ^b	Velocidad Inicial (V ₀ , μmolmin ⁻¹ g ⁻¹)	Rendimiento a productos (%) ^c			
		(004)/(101)	(200)/(101)			C5-C8	C9-C10	Totales ^d	Totales ^e
ISO	91	0,24	0,97	3,6	1345	51,8	13,2	65,0	64,2
BUT	96	0,23	1,01	5,1	1387	52,7	12,6	65,3	63,8
P25	50	0,30	0,48	-	1232	45,2	16,0	61,2	57,7
Anatasa	100	0,29	0,46	-	1086	37,3	13,7	51,0	50,8
Rutilo	12	-	-	-	-	40,0	8,2	48,2	-

^a Calculada a partir de isoterma de adsorción de N₂ (Método BET). ^b Medido por XRF. ^c Condiciones experimentales: 3g de mezcla acuosa modelo, 150 mg de catalizador, 13 bar de N₂ y 200°C, t:7 h. ^d Balance de materia >95%. ^e Productos totales tras el 1º reuso.

Además, se ha medido mediante XRF y XPS la presencia en la superficie de ambos materiales de TiO₂ facetados de especies residuales de F⁻ provenientes del HF utilizado durante la síntesis, que pueden mejorar las propiedades catalíticas. Por último, se ha observado que estos catalizadores muestran mejor estabilidad que el TiO₂-P25 en las condiciones de reacción ensayadas, manteniendo la actividad catalítica en >98% tras el 1º reuso (Tabla1), debido a una mejor conservación de la estructura cristalina (DRX) y una menor cantidad de materia orgánica depositada en la superficie (medido por TG y AE). La actividad y estabilidad de estos catalizadores abren una nueva posibilidad para su aplicación en la valorización de compuestos oxigenados presentes en efluentes acuosos derivados de la biomasa.

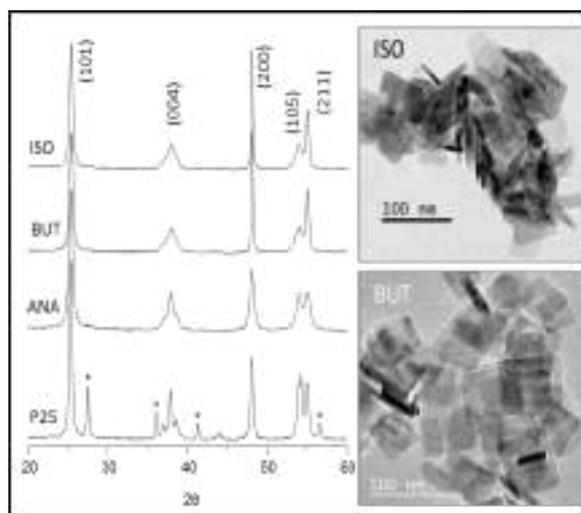


Figura 1. Patrones DRX e imágenes TEM representativas.

Referencias

1. G.W. Huber, A. Corma. *Angew. Chem. – Int. Ed.* 46(38) (2007) 7184-7201.
2. M. Asadieraghi, W.M.A. Wan Daud, H.F. Abbas. *Renew. Sust. Ener. Rev.* 36 (2014) 286-303.
3. A. Gangadharan, M. Shen, T. Sooknoi, D.E. Resasco, R.G. Mallinson. *Appl. Catal. A: Gral.* 385(1-2) (2010) 80-91.
4. B. Oliver-Tomas, M. Renz, A. Corma, *J. Mol. Cat. A: Chem.* 415 (2016) 1-8.
5. W.Q. Fang, X-Q. Gong, H.G. Yang, *J. Phys. Chem. Lett.* 2 (2011) 725-734.
6. I.X. Green, C. Buda, Z. Zhang, M. Neurock, J.T. Yates. *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 16649-16659.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Economía y Competitividad [CTQ-2015-67592 (MINECO) y CTQ2015-64664-C2-2-P (MINECO/FEDER UE)] y al Programa de Excelencia Severo Ochoa (SEV-2012-0267) por la financiación recibida. A.F.A. también agradece a la Fundación “La Caixa-Severo Ochoa” por su contrato predoctoral.

Hydroxyalkylation/alkylation of Sylan with butanal over acidic ion-exchange resins to produce 1,1-Bisylvylbutane

S. Cañavera,^a E. Ramírez,^a R. Bringué,^a M. Iborra^a, J. Tejero^{a,*}, F. Cunill^a

^aChemical Engineering and Analytical Chemistry Department, University of Barcelona, 08028-Barcelona, Spain

*Corresponding author: E-mail address: jtejero@ub.edu

1. Introduction

Directive 2009/30/EC has set an oxygen content up to 15% from biomass origin in European fuels by 2020. Sylan process allows obtaining an alkane mixture suitable to be blended with commercial diesel. This process consists of two reaction steps, a hydroxyalkylation/alkylation followed by a hydrodeoxygenation. In the first reaction step, Sylan molecules can react with an aldehyde or a ketone to yield a C₁₂⁺ oxygenated intermediate molecules. Corma et al. reported on the feasibility of this process on acid homogeneous and heterogeneous catalysts, mainly over zeolites.^{1,2}

A screening of several acidic ion-exchange resins has been made to assess their potential as catalysts for discontinuous hydroxyalkylation/alkylation of 2-methylfuran (Sylan, 2MF) with butyraldehyde (BUT). The last reactant has been chosen because of its biomass origin and because the C₁₄ final product obtained from this synthesis fits perfectly within the boiling point range of diesel fuel (Figure 1).

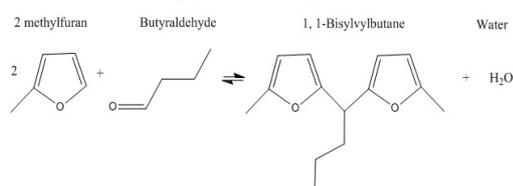


Figure 1. Hydroxyalkylation/alkylation of Sylan with butyraldehyde.

2. Experimental

Batch experiments were conducted at T=323 K with an initial molar ratio of Sylan to butyraldehyde ($R_{2MF/BUT}^0$) of 2 and a catalyst loading 1 wt. %. The stirrer speed was set at 750 rpm to avoid the influence of external mass transfer effects and the reactor pressure was kept with nitrogen at 2.0 MPa to maintain the liquid phase over the reaction. Ion-exchange polystyrene-divinylbenzene (PS-DVB) sulfonated resins tested as catalysts were Amberlyst™ 15(A15), Amberlyst™ 16(A16), Amberlyst™ 35 (A35), Amberlyst™ 39 (A39), and Dowex 50Wx2 (D2). Commercial distribution of particles sizes were used for all catalysts samples but D2 with 100-200 mesh particle diameter. In 6-h experiments, samples were taken from the reactor and analyzed by GLC-MS to identify and quantify the reaction system components.

3. Results and discussion

Data from a typical experiment (Figure 2) show that hydroxyalkylation of Sylan with butyraldehyde is fast leading to the formation of 1,1-Bisylvylbutane (BSB) and water. No byproducts (e.g. undesired polymeric substances) were detected. It seems that the chemical equilibrium was not yet reached after 300 min of reaction. As a consequence, the yield of BSB could be ever-increased at longer reaction times. Characteristics of used-exchange resins along with their catalyst performance, in terms of conversion and selectivity are presented in Table 1.

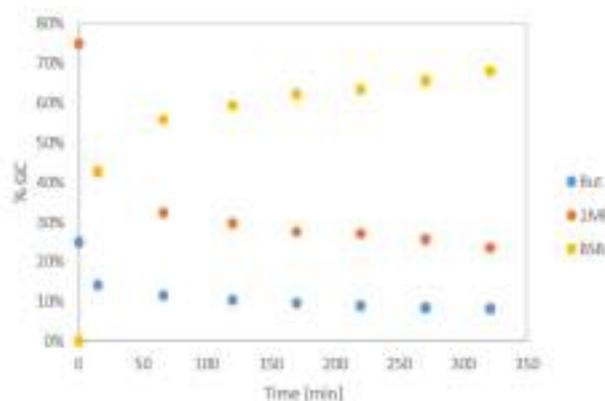


Figure 2. Species evolution with time. A-15, 323 K, $R^0S/B=2$, catalyst loading 1 wt. %.

Table 1. BUT conversion and selectivity to BSB, 323 K, $R^0S/B=2$, catalyst loading 1 wt. %, $t=6$ h.

Catalyst	structure	DVB (%)	$[H^+]$ meq/g	V_{sp} cm ³ /g	$[H^+]/V_{sp}$ meq/cm ³	Conv. (%)	S (%)
A15	macroreticular	20	4.81	0.62	7.73	73.2	>99
A35	macroreticular	20	5.32	0.50	10.56	67.2	>99
A16	macroreticular	12	4.80	1.14	4.23	73.7	>99
A39	macroreticular	8	4.81	1.64	2.93	80.9	>99
D2	gel-type	2	4.98	2.68	1.86	>95	>99

Different degrees of BUT conversion were achieved depending on the catalyst. Otherwise, almost 100% BSB selectivity was obtained irrespective of the catalyst employed. Results show that catalysts with flexible structure (macroreticular with low DVB % and gel-type) achieve higher conversion levels than those with stiffer ones (macroporous with high and medium DVB %), despite all resins used have similar concentration of active sites $[H^+]$. This behavior is explained from resins morphology in swollen state: the higher the DVB content in the polymer structure, the lower the ability to swell (low V_{sp} values). $[H^+]/V_{sp}$ parameter estimates the concentration of acid centers per volume unit in swollen polymer state. It is seen that high values of this parameter lead to low BUT conversions. The resins used in this study were conventionally sulfonated except A35. Its lower catalytic performance compared to that of its conventionally sulfonated version A-15 is due to the oversulfonation which results in a stiffer structure.

4. Conclusions

Hydroxyalkylation/alkylation of Sylan with butanal can be performed in an optimal way with a good yield over different acidic ion-exchange resins pointing at them as promising catalysts. Dowex 50Wx2, a gel-type resin, shows the best results in terms of conversion and selectivity (>95% and >99%, respectively). A relation between morphological/structural properties and their catalytic activity has been found: resins with more flexible structures (gel-type and macroporous with low % DVB) present better performance than that of stiffer ones (macroporous with high % DVB including oversulfonated copolymers).

References

1. Corma, A., De la Torre, O., Renz, M.; Energy Environ. Sci., 2012, 5, 6328-6344
2. Corma, A., De la Torre, O., Renz, M., Villandier, N.; Angew. Chem. Int. Ed., 2011, 50, 2375–2378

Acetone gas phase self-condensation catalyzed by TiO₂ materials: improving the isophorones selectivity

Jorge Quesada*, Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez

Department of Chemical and Environmental Engineering – University of Oviedo, Oviedo, Spain

*Corresponding author: quesadajorge@uniovi.es

1. Introduction

The recent interest for developing alternative sustainable processes to produce chemicals has put the spotlight on biomass as feedstock. Among the bio-platform molecules, acetone highlights not only because of its use as final product, but also as a chemical precursor.¹ The acetone gas phase self-condensation is one of the most interesting routes for acetone upgrading, different products (isophorones, mesitylene, mesityl oxide, etc.) being obtained depending on catalyst and reaction conditions.² The C-C bond formation is the key step, and many basic materials have been proposed as catalysts, mainly metal oxides and metal mixed oxides.³ However, materials with redox properties can be also interested for this purpose. In this work, the activity of three commercial TiO₂ materials: Anatase (100 %), P25 (75 % anatase, 25 % rutile), and Hombikat (modified anatase) was tested, studying their activity to maximize the selectivity to C₉'s.

2. Experimental

Reaction tests were performed in a 0.4 cm i.d. U-shaped packed bed quartz reactor in which 20 NmL·min⁻¹ of helium-acetone mixture (28 vol.% of acetone) was fed, with a catalyst mass of 0.15 g. Reactor outlet stream was on-line analyzed by a FID-GC. The morphology (N₂-physisorption), surface chemistry (TPD-NH₃, and TPD-CO₂) as well as DRIFT spectroscopy were studied to relate the activity with their properties.

3. Results and discussion

The evolutions of conversions, carbon balances, and selectivities to the main reaction products at the two main interesting temperatures tested are shown in Figure 1. Conversions with the P25 and Hombikat materials were very similar, reaching the maximum value with the P25 at 623 K (almost 30 %). At similar conditions, results obtained with the anatase were considerably lower. Concerning to the selectivity

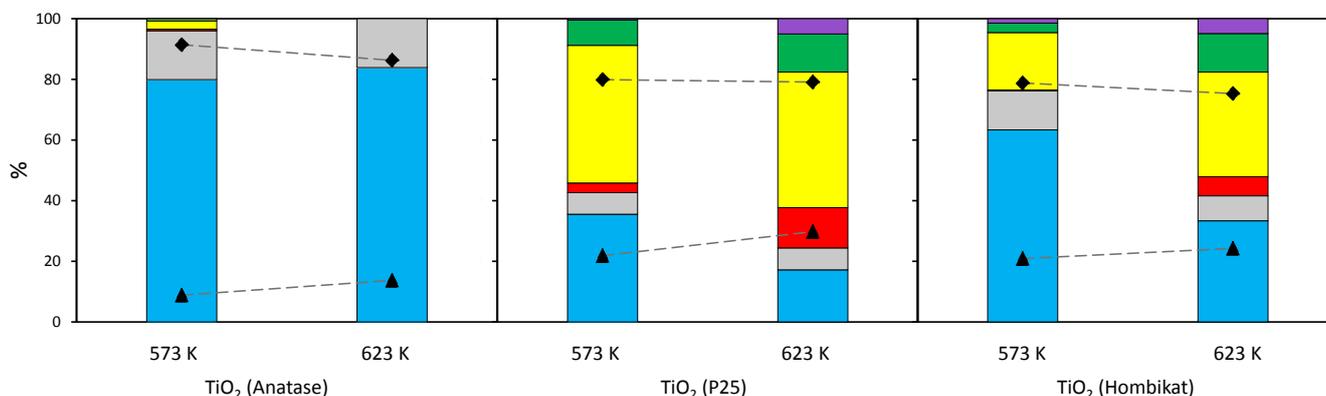


Figure 1. Activity comparison in terms of conversion (▲); carbon balance (◆) among the three TiO₂ tested. Bars corresponds to selectivities of: mesityl oxide (blue), isomesityl oxide (grey), phorones (red), isophorones (yellow), mesitylene (green), others (purple).

evolution, no C9 compounds were detected with the pure anatase, with only signals of C6 isomers: mesityl and isomesityl oxide. Isophorone (C9) is the main compound observed with P25, at both temperatures and more than 70 % of C9 compounds (phorones, isophorone and mesitylene) were obtained at 623 K.

At higher temperatures, reaction progress mainly to phorones, mesitylene and the corresponding oligomers (globally labelled as “others” in the figure) that partially justify the decreasing trend in the carbon balance. However, the initial values observed at lower temperatures suggest that adsorption also plays a relevant role in this reaction. In order to corroborate this hypothesis, DRIFT spectroscopy was carried out, observing the different species adsorbed on the surface as function of the reaction temperature. As example, spectra obtained at 573 K is showed in Figure 2. Results obtained at different temperatures were very similar, being possible to extrapolate these conclusions to a general analysis. According to these spectra, the negligible activity observed with anatase can be due to the stronger adsorption of acetone (carbonyl bands correspond to $1740 - 1770 \text{ cm}^{-1}$). Besides, bands around 1200 and 1370 cm^{-1} are only observed for this material. These bands are related to diacetone alcohol, the first intermediate in the acetone self-condensation. As consequence, the limiting step when using anatase is the diacetone alcohol dehydration, yielding mesityl oxide. These results are congruent with the surface chemistry and morphology analyses. Anatase has a five times lower specific area (11.6 , 57.9 and $57.6 \text{ m}^2/\text{g}$ for anatase, P25 and Hombikat, respectively). The differences in basicity are not so relevant (83.3 , 123.4 and $103.4 \text{ } \mu\text{mol}/\text{g}$) but the acidity of this material is almost negligible, being these sites needed to catalyze the diacetone alcohol dehydration (0.09 , 2.09 and $2.38 \text{ } \mu\text{mol}/\text{g}$ for anatase, P25 and Hombikat, respectively). These differences are directly related to the presence of rutile as active phase in the last two materials.

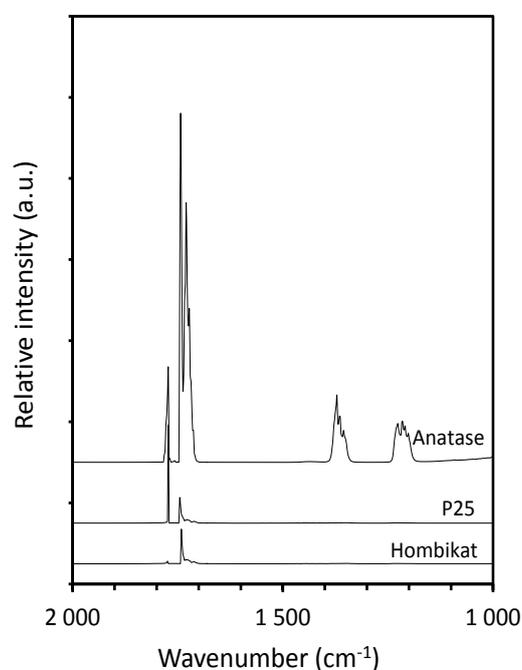


Figure 2. DRIFT spectra obtained with each material during the acetone self-condensation at 573 K

4. Conclusions

Promising results were obtained for the acetone self-condensation catalyzed by P25, obtaining almost 50 % of selectivity to isophorones (the most valuable C9). This is one of the highest value reported in the literature for this reaction at similar conditions. Differences observed between materials tested are attributed to the different rutile proportion, concluding that anatase shows too strong acetone adsorption and its low amount of active sites, mainly acids, almost prevent the first intermediate dehydration, limiting the whole activity.

References

1. J. Quesada, L. Faba, E. Díaz, S. Bennici, A. Auroux, S. Ordóñez, J. Catal. 329 (2015) 1-9.
2. S. Herrmann, E. Iglesia, J. Catal. 346 (2017) 134-153.
3. S. Wang, E. Iglesia, J. Phys. Chem. C 120 (2016) 21589-21616.

Conversión catalítica de celobiosa en hexitoles sobre Ru/Al-MCM-48

Alberto Romero,^a Jose A. Díaz,^b Antonio Nieto-Márquez,^{c,*} Esther Alonso,^a Nadine Essayem,^b Catherine Pinel.^b

^a Grupo de procesos a alta presión, Departamento de Ingeniería Química y TMA (Universidad de Valladolid), Valladolid, España.

^b Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon (IRCELYON, Universidad de Lyon), Lyon, Francia

^c Departamento de Ingeniería Mecánica, Química y Diseño Industrial (Universidad Politécnica de Madrid), Madrid, España

*Autor principal: Antonio.nieto@upm.es

1. Introducción

En los últimos años, la conversión catalítica de celulosa para la obtención de productos de alto valor añadido como el sorbitol ha ganado gran importancia, siendo objeto de numerosos estudios científicos. Sin embargo, es difícil realizar estudios cinéticos a partir de la celulosa debido a la complejidad de su estructura. Con este propósito se han usado compuestos modelo como la celobiosa, que representa una unidad repetitiva de celulosa consistente en dos monómeros de D-glucosa [1,2,3]. En este trabajo, se muestra el comportamiento catalítico del catalizador bifuncional Ru/Al-MCM-48 en la conversión de celobiosa en hexitoles. Se realizó un estudio de la influencia de presión de hidrógeno, temperatura y tiempo para la maximización de la producción de hexitoles. Además, en este estudio se ha desarrollado un modelo cinético cubriendo diferentes condiciones de temperatura, así como diferentes mecanismos de reacción dependiendo de las condiciones de reacción.

2. Experimental

El soporte Al-MCM-48 ha sido preparado mediante un método hidrotermal similar al reportado en otros trabajos previos para materiales tipo MCM-48 [4]. La deposición de Ru se ha llevado a cabo mediante impregnación húmeda, usando como precursor metálico RuCl₃ anhidro. La cantidad de precursor utilizada se ha optimizado para alcanzar una carga metálica en torno al 3-4 % (Tabla 1). El catalizador Ru/Al-MCM-48 se ha caracterizado mediante DRX, TPR-H₂, TEM, ICP, TPD-NH₃ y adsorción/desorción de N₂. Las pruebas catalíticas se llevaron a cabo en un reactor de hidrogenación de 200 mL, a temperaturas comprendidas entre 140 – 180 °C y 5 MPa de H₂. Los productos de reacción se analizaron mediante HPLC con una columna SUPELCO Ca²⁺ de Supelco a 60°C y 0,84 mL·min⁻¹, usando agua mili-Q como fase móvil.

3. Resultados y discusión

En la Tabla 1 se muestran diferentes propiedades del Al-MCM-48 y del Ru/Al-MCM-48. Se observa una leve disminución de la superficie específica y del volumen de poro tras la deposición de rutenio en los poros del Al-MCM-48, debido al bloqueo parcial de los mesoporos de la Al-MCM-48. Además, este bloqueo parcial de los poros provocó una pequeña alteración en el diámetro de poro desde 2,5 nm hasta 2,7 nm. El catalizador Ru/Al-MCM-48 ha presentado una carga metálica del 3,5 %. En cuanto a la acidez del catalizador, la deposición de Ru sobre la Al-MCM-48 se tradujo en un incremento de la acidez debido a la tendencia de los átomos de Ru a adsorber amoníaco.

Tabla 1. Propiedades texturales, % Ru, tamaño de partícula de Ru y acidez de Al-MCM-48 y Ru/Al-MCM-48.

Catalyst	Ru (%)	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{pore} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$\varnothing_{\text{pore}}$ (nm)	Ru (nm)	Acidity ($\text{mmol}_{\text{NH}_3} \cdot \text{g}^{-1}$)
Al-MCM-48	-	1352	0,81	2,5	-	0,842
Ru/Al-MCM-48	3,5	1028	0,57	2,7	1,98 ^a / 1,90 ^b	1,219

^aTamaño partícula Ru derivado de TEM. ^bTamaño de cristal de Ru derivado de las medidas de XRD.

Se desarrolló un estudio cinético para la conversión de celobiosa en hexitoles sobre Ru/Al-MCM-48, estudiando parámetros como la presión, temperatura y tiempo de reacción. El celobitol se presenta como el principal intermedio de la reacción. Se observa que el hecho de trabajar a mayores temperaturas y presiones tiene una influencia positiva a la hora de maximizar la producción de hexitoles. Se ha obtenido un rendimiento máximo del 91 % en hexitoles sobre Ru/Al-MCM-48 a 180 °C, 5 MPa H₂ y 7 min, siendo el sorbitol el compuesto mayoritario en el producto con un rendimiento del 82 %. Trabajando a presiones en torno a 5 MPa H₂ el mecanismo de reacción sigue la hidrogenación de celobiosa en celobitol. Sin embargo, a presiones menores (3 MPa H₂) la reacción es conducida a través de la hidrólisis de celobiosa en glucosa, ya que a menores presiones hay menos hidrógeno disuelto en la fase líquida, favoreciendo la etapa de hidrólisis frente a la hidrogenación de celobiosa. Además, se ha desarrollado un modelo cinético cubriendo diferentes temperaturas de reacción, que es capaz de predecir fielmente las concentraciones de los diferentes compuestos involucrados en el mecanismo de reacción (Figura 1). Se han obtenido constantes cinéticas y energías de activación para cada una de las etapas presentes en el proceso catalítico.

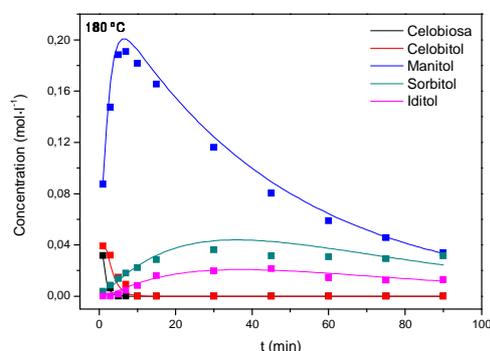


Figura 1. Ajuste del modelo cinético a los datos experimentales (180 °C y 5 MPa H₂).

4. Conclusiones

El catalizador Ru/Al-MCM-48 mejora notablemente la actividad de otros catalizadores descritos en bibliografía en la hidrogenación de celobiosa para la obtención de hexitoles, como Ru/CNT, Ru/SBA-15 o Ru/C + HPA. Además, el modelo cinético propuesto permite predecir perfectamente las concentraciones de los diferentes reactivos y productos involucrados en la reacción estudiada.

Referencias

1. L. Negahdar, J. U. Oltmanns, S. Palkovits, R. Palkovits, *Appl. Catal. B*, **2014**, *147*, 677-683.
2. J. Zhang, S. Wu, B. Li, H. Zhang, *Catal. Comm*, **2012**, *29*, 180-184.
3. W. Deng, M. Liu, X. Tan, Q. Zhang, Y. Wang, *J. Catal*, **2010**, *271*, 22-32.
4. A. Romero, A. Sastre, A. Nieto-Márquez, E. Alonso, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2016**, *224*, 1-8.

One-pot cascade transformation of xylose into GVL and other bio-products over bifunctional zeolites

Clara López-Aguado*, Gabriel Morales, Marta Paniagua, José Iglesias, Juan A. Melero

Universidad Rey Juan Carlos, Móstoles, España.

*Corresponding author: clara.lopezaguado@urjc.es

1. Introduction

The valorization of lignocellulosic biomass, especially the chemical conversion of its main components, glucose and xylose, has been explored through different reaction pathways. An interesting route is the production of γ -valerolactone (GVL), a platform molecule identified as a fuel additive, polymer precursor and intermediate in the production of other advanced biofuels and biochemicals, which can be obtained from xylose (Figure 1). Apart from GVL, the intermediates of this cascade transformation have also high chemical value, i.e. furfural, furfuryl ether, levulinic acid, etc., making this reaction route quite interesting. An adequate selection and tuning of the catalyst properties is critical to control the extent of the different reactions in the overall transformation thus allowing to maximize the production of each one of the diverse desirable bio-products.

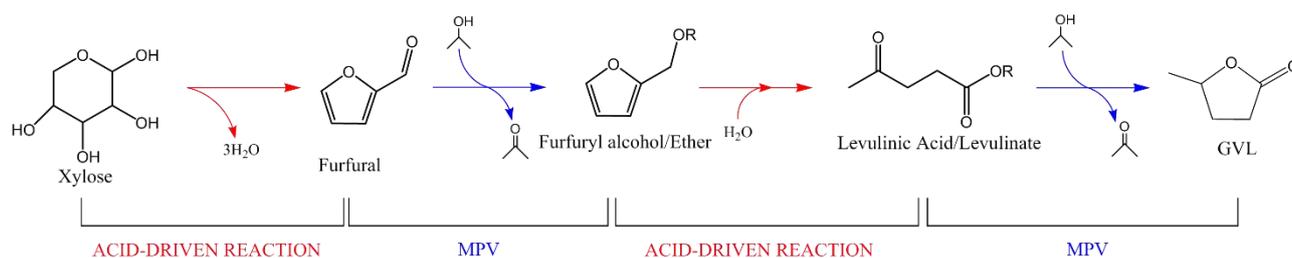


Figure 1. Cascade transformation of xylose to GVL through alternate acid catalyzed and MPV reactions.

The direct transformation of xylose into GVL can be accomplished by means of a cascade process in which acid-catalyzed reactions are combined with Meerwein–Ponndorf–Verley (MPV) reductions. Therefore, the proposed reaction pathway requires of a bifunctional catalyst bearing catalytic activity in both kind of transformations. Catalysts containing tetrahedrally-coordinated Zr have been explored for MPV reactions while the acid-driven transformations are mainly promoted by Brønsted acidity^{1–4}. In this research, the combination of Zr and Al in two different zeolite structures, BEA and FAU, has been explored for the design of such bifunctional catalysts.

2. Experimental

Commercial H-Beta and H-USY zeolite were partially dealuminated by treatment in nitric acid solution, in order to obtain materials with diverse Si/Al ratio. Afterwards, Zr was incorporated in the zeolite structure via impregnation and calcination to fix the metal. Different catalysts were synthesized with increasing Zr/Al ratios for each structure, as well as materials where the initial Al content was fully replaced by Zr. Zeolites H-Beta, H-USY and their zirconium-modified versions were tested in the dehydration of xylose in 2-propanol at 170°C and 24 h, using a stainless steel stirred autoclave. Samples were analysed by GC-FID and HPLC-RI.

3. Results and discussion

Catalytic results of the transformation of xylose in 2-propanol are shown in Figure 2, achieving a total xylose conversion over all of the tested catalysts. Different bio-products distributions were obtained as a function of the Zr/Al catalysts ratio. For both zeolites, the xylose derivatives production increases with the Zr content, being the isopropyl lactate the main product.

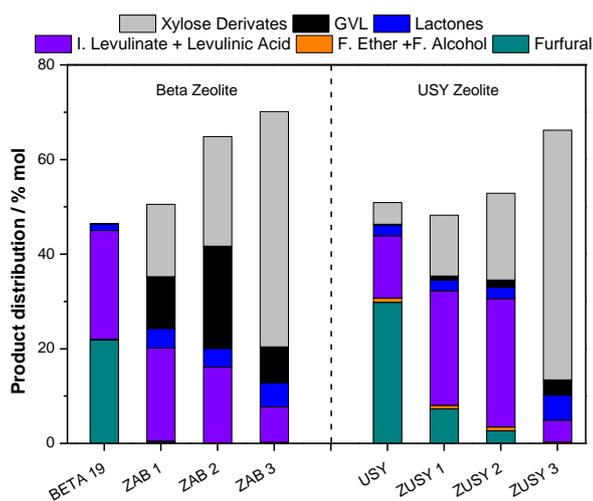


Figure 2. Xylose conversion in 2-propanol over Beta zeolites: Beta 19 (Zr/Al=0), ZAB 1 (Zr/Al=5), ZAB 2 (Zr/Al=10), ZAB 3 (Zr/Al=88); and USY zeolites: USY (Zr/Al=0), ZUSY 1 (Zr/Al=14), ZUSY 2 (Zr/Al=13), ZAB 3 (Zr/Al=12). Reaction conditions: 170°C, 24h.

The two different zeolite structures show different bio-products distribution, being the main probable reasons behind these differences the textural properties and the shape selectivity. While the main bio-products for USY zeolites are isopropyl levulinatate and levulinic acid, beta structure appears to reach a further step in the cascade reaction, transforming these compounds into GVL. The maximum GVL yield was obtained over the material with an intermediate Zr/Al ratio of 10 (ZAB-2).

4. Conclusions

We have demonstrated the feasibility of the one-pot cascade conversion of xylose into GVL over Zr and Al containing bifunctional H-Beta and H-USY zeolites. The proper selection of the zeolite structure as well as the Zr/Al ratio turned out to be key factors for a correct tuning of the alternate MPV and acid-driven reaction steps in the cascade. In this way, ZAB-2, with a Zr/Al molar ratio of 10, successfully produces a remarkable 21.6 mol% of GVL after 24h. Future work will be focused on the improvement and deeper control of the synthesis method of Zr-Al-Beta zeolites as a key factor to optimize de production of GVL from xylose in a single reaction step.

References

- (1) M. Chia, J. A. Dumesic, *Chem. Commun.* 2011, 47 (44), 12233.
- (2) L. Bui, H. Luo, W.R. Gunther, Y. Román-Leshkov, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2013, 52 (31), 8022–8025.
- (3) L. R. Ferreira, S. Lima, P. Neves, M. M. Antunes, S. M. Rocha, M. Pillinger, I. Portugal, A.A. Valente, *Chem. Eng. J.* 2013, 215–216, 772–783.
- (4) B. Hernandez, J. Iglesias, G. Morales, M. Paniagua, C. López-Aguado, J. L. G. Fierro, P. Wolf, I. Hermans, J.A. Melero, *Green Chem.* 2016, 18, 5777–5781.

Co-spinel as an alternative to noble metal catalysts for the one-pot reduction of furfural to 1,5-Pentanediol

Gavilà LI^a, Medina, F^a, Constantí, M^a, Álvarez, M.G. ^{a*}

^aDEQ, ETSEQ, Universitat Rovira y Virgili, Avinguda Països Catalans 26, 43007 Tarragona, Spain.

*Corresponding author: mayra.garcia@urv.cat

1. Introduction

Biomass is claimed to replace petrochemical feedstock not only for energetic purposes, also as a source of chemical products. One of the main sources of biomass are lignocellulosic materials, according to FAOSTAT, 2800 MT/year of agricultural residues remain unexploited. However, exploitation of agricultural residues is still far from reality due to lignocellulose intrinsic nature. Lignocellulose main components are lignin, hemicellulose and cellulose; cellulose and hemicellulose are constituted by carbohydrates, while lignin is a polymer made of aromatic compounds. A wide variety of products can be produced out of biomass, for either fuel¹ or chemical building-blocks² usage. Among them, furfural (FA) is one of the few which nowadays is only produced from agricultural sources (280 kTon/year).

Industrially, some chemicals have already been obtained from FA, however FA still has to unravel its potential, since it can produce a wide variety of compounds through condensation, oxidation, hydrogenolysis or hydrogenation (HDO)³. Hydrogenation of FA can produce furfuryl alcohol (FFA) and tetrahydrofurfuryl alcohol (THFA), while hydrogenolysis can produce a wide range of straight chain products. Among them, pentanediols, concretely 1,2-pentanediol (1,2-PeD) and 1,5-pentanediol (1,5-PeD) are of particular interest for its usage as monomers and resins⁴. These diols have been prepared from THFA as well as from FA⁷ in good yields by Tomishigue's group^{5,6}, employing noble metals such palladium and iridium. However, despite its high selectivity, it is desirable to find an alternative to noble metal catalysts in order to reduce operational costs.

Cobalt-containing materials are interesting alternative catalysts for reduction of furfural; for instance, Audemar et.al. used Co supported on mesoporous material for HDO of FA to FFA. Our interest was focused on pushing further FA hydrogenation toward the formation of diols from furfural, for which we have studied the behaviour of a Co-Al spinel.

2. Experimental

The Co-Al spinel structure was confirmed by PXRD, and its acidic properties at different reduction temperatures were studied by TPD-NH₃.

For the catalyst reduction, 40 mg of catalyst (unless otherwise indicated) was placed in a quartz reactor and reduced in 5% H₂-Argon mixture at 500 C, 700 C or 850 C with a heating rate of 5 C/min.

Reduction of furfural was carried out in a 100 mL stainless steel autoclave (Autoclave engineers). Typically, a solution of 10 g/L of FA in 40 mL of 2-propanol was placed in the reactor with 40 mg of previously reduced catalyst. Then the reactor was purged with hydrogen, and pressurised at 20 bar (unless otherwise indicated). Once the desired temperature was reached, stirring was initiated (1000 rpm) and samples were withdrawn periodically to follow the reaction during 8 hours.

The products were identified and characterised with a CG-MS and calibrations curves were performed using commercial standards of FA, FFA, THFA, 1-pentanol (2-pentanol calibration curve was assumed to be equivalent) and 1,5-pentanediol (1,2-pentanediol and 1,4-pentanediol calibration curves were assumed to be equivalent).

3. Results and discussion

Liquid-phase reduction of FA normally proceeds through FFA, which then can either open the furanic ring, through hydrogenolysis, directly forming diols; or can be further hydrogenated into THFA, which then experiments hydrogenolysis producing the diols⁷. FFA was first formed in the first hour and then progressed forming THFA or 1,5 – PeD, reaching 50 % and 22 %, respectively, when the catalyst was reduced at 700 C. We studied the behaviour of the catalyst under different reduction temperatures (500 C, 700 C and 850 C). Interestingly, when the catalyst was reduced at 500 C it was highly selective to FFA (81 % yield, in 1 hour) but afterwards the reactions did not evolve to 1,5-PeD (only 5 %, after 8 hours) and only 25 % of THFA was formed. When the catalyst was reduced at 700 C and 850 C the reaction pathway was similar, but higher 1,5-PeD was achieved for the catalyst reduced at 700 C, 22% in front of 17 % when reduced at 850 %. We assumed that these differences are caused due to the different surface properties acquired due to the reduction process, as confirmed by TPD-NH₃.

The reactions conditions were optimized testing different temperatures of reaction and different catalyst loadings. Finally, a maximum of 30 % of 1,5-PeD was yielded after 8 hours of reaction at 150 C with 40 mg of catalyst. To conclude, reuse of catalyst was tested at the optimum conditions, being able to convert 100 % of FA at least during 5 runs.

4. Conclusions

Co-Al spinel was used for 1,5-PeD production. We studied the intermediates of reaction and the behaviour of the catalyst after different reduction temperatures. Finally, we demonstrated that 30 % of 1,5-PeD, can be obtained from FA, also Co-Al spinel proved to be a robust catalyst for HDO being able to reduce FA for several runs, hence presenting an appealing alternative to noble metal catalysts.

References

- 1 G. W. Huber, S. Iborra and A. Corma, *Chem. Rev.*, 2006, 106, 4044–98.
- 2 A. Corma, S. Iborra and A. Velty, *Chem. Rev.*, 2007, 107, 2411–2502.
- 3 R. Mariscal, P. Maireles-Torres, M. Ojeda, I. Sádaba and M. López Granados, *Energy Environ. Sci.*, 2016, 9, 1144–1189.
- 4 Y. Nakagawa, M. Tamura and K. Tomishige, *Catal. Surv. from Asia*, 2015, 19, 249–256.
- 5 Y. Nakagawa and K. Tomishige, *Catal. Today*, 2012, 195, 136–143.
- 6 S. Koso, I. Furikado, A. Shimao, T. Miyazawa, K. Kunimori and K. Tomishige, *Chem. Commun. (Camb.)*, 2009, 2035–7.
- 7 S. Liu, Y. Amada, M. Tamura, Y. Nakagawa and K. Tomishige, *Green Chem.*, 2014, 16, 617.

Fotocatálisis basada en In_2S_3 para el uso de un rango amplio del espectro solar

R. Lucena^a, C. Tapia^a, M. Pita^a, I. Aguilera^b, S. Shleev^c, P. Wahnón^b, A. L. De Lacey^a, J. C. Conesa^{a,*}

^a Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Madrid, España

^b Instituto de Energía Solar, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, España

^c Biomedical Sciences, Faculty of Health and Society, Malmö University, Malmö, Suecia.

*Autor principal: jconesa@icp.csic.es

1. Introducción

La generación foto-catalítica o -electroquímica de combustibles requiere captadores de luz capaces de usar el mayor rango posible del espectro solar. Se presenta aquí la posibilidad de utilizar para tal fin el sulfuro In_2S_3 , semiconductor con bandgap $E_g=2.0$ eV, que como se verá puede facilitar la generación de O_2 o H_2 a partir del agua si se acopla a una enzima electroactiva apropiada; por otro lado, insertando vanadio en él se consigue usar para fotocatálisis todo el espectro visible gracias a procesos que acoplan dos fotones.

2. Métodos

Se prepara In_2S_3 de alta área específica (con o sin vanadio) mediante un método solvotermal ya descrito¹, y se comprueba su función fotocatalítica para la degradación de HCOOH en suspensión acuosa irradiada con lámpara de Xe, comprobando su respuesta espectral con una colección de filtros ópticos². En otros experimentos se inmovilizan por unión covalente sobre el In_2S_3 , en forma de polvo o tras su fijación a un electrodo de óxido conductor, enzimas de tipo hidrogenasa³ o laccasa⁴ y se comprueba la fotogeneración de H_2 o de O_2 sobre dichos sistemas en disoluciones acuosas de agentes sacrificiales adecuados. El estudio incluye cálculos cuánticos que usan el programa VASP y la aproximación avanzada GW.

3. Resultados y discusión

Se comprueba que el In_2S_3 fotocataliza la degradación de HCOOH acuoso con más actividad y menos fotocorrosión que el muy estudiado CdS (Fig. 1)¹; su respuesta espectral (hasta ~ 600 nm, correspondiente a $E_g=2.0$ eV) coincide con lo esperado para su bandgap (Fig. 2a).

El rango espectral de actividad fotocatalítica puede extenderse introduciendo dopantes. En caso de añadir vanadio en concentraciones $\approx 10\%$ catiónico el rango se extiende a todo el espectro visible (Fig. 2a)², coincidiendo con el aumento en el rango de su espectro de absorción. Datos de fotoluminiscencia (Fig. 2b) muestran la generación en este material (y no en In_2S_3 puro) de fotones de 2.0 eV (fotoluminiscencia del bandgap) incluso con fotones incidentes de menor energía, evidenciando procesos

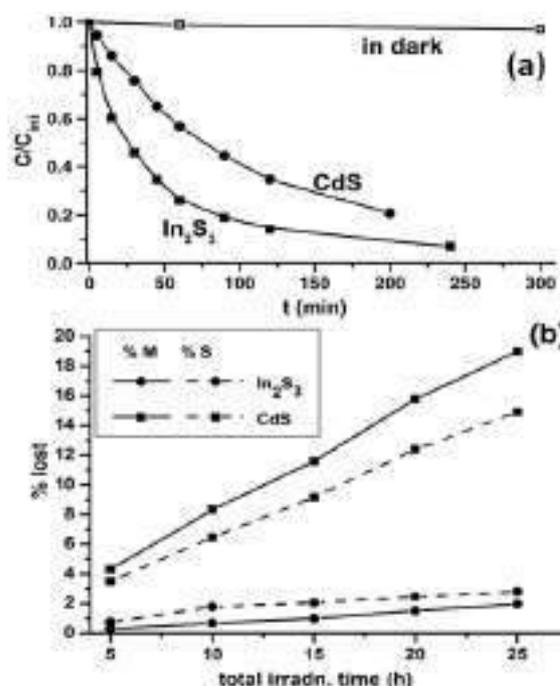


Figura 1 a) Degradación de HCOOH , b) datos de fotocorrosión (cantidad de metal y azufre disueltos) para In_2S_3 y CdS irradiados en una suspensión de ácido fórmico acuoso (ref. 1)

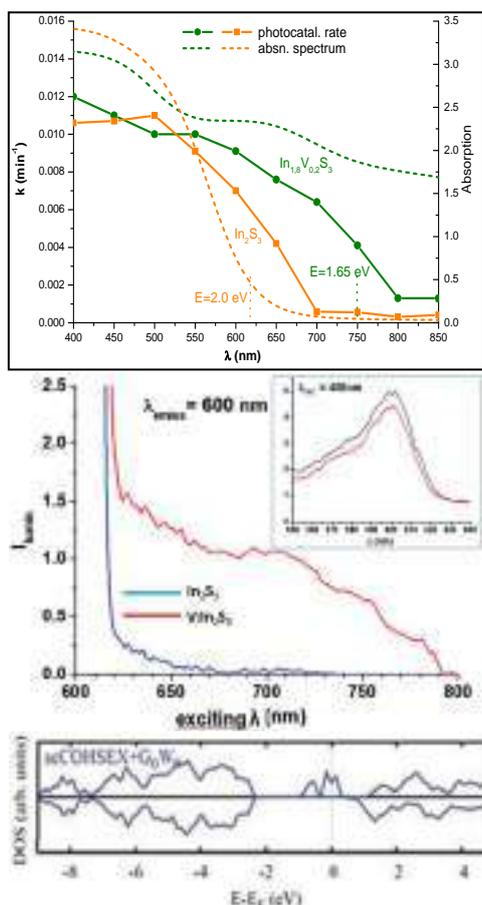


Figura 2 a) respuesta espectral de fotocatalisis de In₂S₃ y V:In₂S₃. b) idem de la fotoluminiscencia detectada a 600 nm (incl. forma del espectro) c) DOS de V:In₂S₃ calculada con método GW (ref. 2)

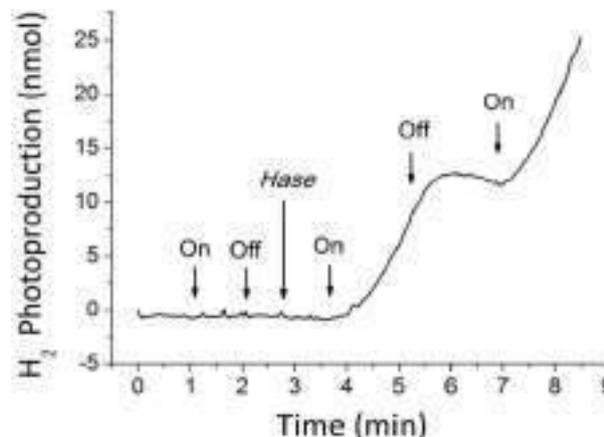


Figura 3 Fotogeneración de H₂ sobre un sistema hidrogenasa/In₂S₃ puesto en suspensión en Na₂SO₃ acuoso.

que acoplan dos fotones para producir excitaciones electrónicas de mayor energía; esto se explica con cálculos DFT-GW (Fig. 2c). El rango de fotones incidentes que da este efecto coincide con el de extensión del efecto fotocatalítico, implicando que éste se debe también al proceso bifotónico (como en el esquema Z de la fotosíntesis natural)².

Por otro lado, anclaje covalente de una enzima hidrogenasa sobre In₂S₃ muestra fotogeneración de H₂ en una suspensión del material en Na₂SO₃ acuoso (Fig. 3); comparación con la cantidad de H₂ generado por el sistema hidrogenasa-MV⁺ (un buen donador de electrones) indica que la transferencia de electrones del In₂S₃ a la enzima es muy eficaz³. También se

depositó una enzima laccasa (que cataliza la conversión entre O₂ y agua) sobre un electrodo de In₂S₃ depositado sobre vidrio conductor FTO. Los resultados muestran que la iluminación del sistema disminuye en más de 0.4 V el sobrepotencial de generación de O₂, con un rendimiento faradaico de hasta un 68%⁴.

4. Conclusiones

In₂S₃ permite aprovechar para fotocatalisis un amplio rango de luz visible, sobre todo con inclusión de V (que posibilita procesos bifotónicos). Puede además producir O₂ o H₂ combinado con enzimas apropiadas.

Agradecimientos –Se agradece financiación por los proyectos BOOSTER y SEHTOP (Plan Estatal de I+D) y MADRID-FV (Comunidad de Madrid); y a la Red Española de Supercomputación por el uso del ordenador paralelo CeSViMa.

Referencias

1. R. Lucena, F. Fresno, J. C. Conesa, Catal. Commun. 20 (2012) 1-5
2. R. Lucena, I. Aguilera, P. Palacios, P. Wahnón, J. C. Conesa, Chem. Mater. 20 (2008) 5125–5127.
3. C. Tapia, S. Zacarias, I. Pereira, J. C. Conesa, M. Pita, A. L. De Lacey, ACS Catalysis 6 (2016) 5691–5698.
4. C. Tapia, S. Shleev, J. C. Conesa, A. L. De Lacey, M. Pita, enviado a publicar.

Efecto de óxidos La e In como promotores de TiO₂ para la fotorreducción de CO₂

P. Reñones,^a F. Fresno,^a J. L. G. Fierro,^b V. A. de la Peña O`Shea^{a,*}

^a *Unidad de Procesos Fotoactivados, Instituto IMDEA Energía, Parque Tecnológico de Móstoles, Avda. Ramón de la Sagra 3, 28935 Móstoles, Madrid, España.*

^b *Grupo de Energía Química y Sostenible (EQS), Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP-CSIC), C/ Marie Curie 2, 28049 Cantoblanco, Madrid, España.*

**victor.delapenya@imdea.org*

1. Introducción

Debido al continuo incremento de las emisiones antropogénicas de CO₂ durante los últimos años, es necesario buscar alternativas para reducir su concentración en la atmósfera. La fotorreducción de CO₂ utilizando agua como especie dadora de electrones (fotosíntesis artificial) es una alternativa prometedora para la reutilización de dicho gas de efecto invernadero, ya que puede ser llevada a cabo en condiciones suaves de presión y temperatura, y empleando la fuente de energía renovable por excelencia como es la solar. Con su uso a gran escala se podría estabilizar el CO₂ atmosférico y sus emisiones, utilizándolas para obtener compuestos de interés energético como gas de síntesis, metano y metanol entre otros, fácilmente transportables y compatibles con las infraestructuras actuales [1]. Hoy en día, para incrementar la actividad fotocatalítica se han desarrollado diferentes estrategias o modificaciones incluyendo ingeniería de bandas, dopaje, deposición de nanopartículas metálicas y formación de heterouniones para modificar las propiedades texturales, estructurales y optoelectrónicas de los catalizadores [2,3].

En este trabajo se presenta el uso de heterouniones basadas en combinaciones de óxido de lantano e óxido de indio con óxido de titanio para lograr reducir la recombinación de los pares e⁻-h⁺ y mejorar la transferencia de cargas de los catalizadores.

2. Experimental

El TiO₂ en fase anatasa fue elegido como el material de partida para formar las heterouniones con óxido de lantano e indio. La cantidad seleccionada de cada uno de ellos (0,5 – 15%) se suspendió en agua *Mili-Q* junto con el TiO₂ y se dispersó en un baño de ultrasonidos. El material final se obtuvo tras calcinar a 400°C durante 4 h. Con el fin de entender la relación estructura-actividad, los catalizadores han sido exhaustivamente caracterizados por medio de SEM, TEM, DRX, espectroscopia Raman, XPS, UV-Vis, PL, isothermas de adsorción de nitrógeno y desorción de CO₂ a temperatura programada. Los catalizadores se evaluaron en la fotorreducción de CO₂ empleando un reactor a escala de laboratorio que trabaja en continuo y en fase gas, a 2 atm y 50 °C, usando como fuente de luz UV 4 lámparas de 6 W cada una y con el máximo de emisión a 365 nm. Para evaluar la composición a la salida del reactor se ha empleado un cromatógrafo de gases equipado con tres detectores, un TCD y dos FID (BRUKER 450-GC).

3. Resultados y discusión

El principal producto obtenido con los materiales en la reacción de CO₂ + H₂O bajo luz UV es CO, con pequeñas cantidades de CH₄ y CH₃OH y trazas de otros productos de reacción, junto con H₂ proveniente de la reacción paralela de reducción del H₂O que compite con la reducción del CO₂. Las heterouniones óxido de

lantano e óxido de indio con el TiO_2 muestran diferencias en la actividad en comparación con el TiO_2 , en función del porcentaje introducido de cada uno de los óxidos durante la formación de la heterounión. Dentro de las diferentes muestras estudiadas se ha observado que con el uso de 5% en peso de cada uno de los óxidos, se consigue incrementar la actividad respecto al TiO_2 en ambos casos. En la Figura 1, se presenta una comparativa de ambas heterouniones con el TiO_2 , lográndose la mayor actividad con el catalizador que contiene un 5% en peso de In_2O_3 . Los estudios de caracterización muestran que el aumento en la actividad se puede relacionar con una disminución de la velocidad de recombinación de los pares e^-h^+ generados, un mejor transporte y transferencia de cargas, como se ha observado por fluorescencia. Por otra parte, los ensayos realizados de desorción de CO_2 a temperatura programada muestran una interacción diferente a la observada en el TiO_2 cuando se usan estos óxidos como promotores.

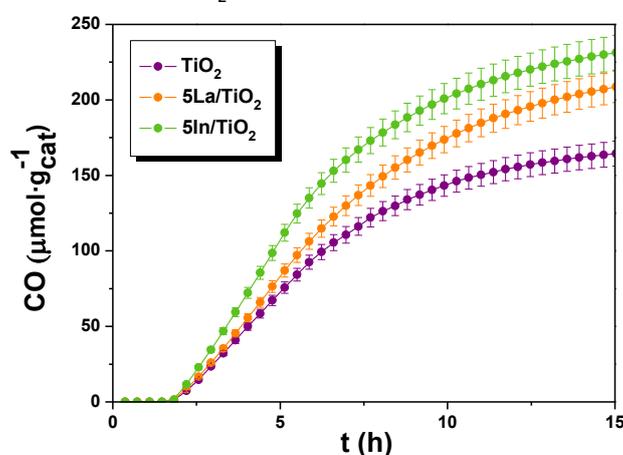


Figura 1. Producción acumulada de CO durante 15 h de reacción $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ bajo luz UV.

4. Conclusiones

El aumento de actividad en la fotorreducción de CO_2 obtenido con las heterouniones de óxido de lantano e óxido de indio junto con óxido de titanio confirma que la estrategia de creación de heterouniones es muy prometedora. El incremento observado en la producción se relaciona con la sinergia entre el óxido de lantano y el óxido de indio con el óxido de titanio. Con ellas, como se ha confirmado mediante las diversas técnicas de caracterización empleadas, se ha logrado mejorar la eficiencia de los procesos de separación y la transferencia de cargas, reducir la recombinación de los pares e^-h^+ , así como aumentar el tiempo de vida medio de las mismas y mejorar las propiedades de adsorción del catalizador respecto al TiO_2 .

Agradecimientos

Este trabajo ha sido desarrollado en el marco del proyecto HyMAP (grant agreement No. 648319) dentro de la convocatoria ERC-CoG de H2020 de la Unión Europea, así como del proyecto regional de MAD2D (Comunidad de Madrid, S2013/MIT-3007).

Referencias

1. V. A. de la Peña O'Shea, D. P. Serrano, J. M. Coronado, "Current challenges of CO_2 photocatalytic reduction over semiconductors using sunlight", in *Molecules to Materials—Pathway to Artificial Photosynthesis*, Ed. E. Rozhkova, K. Ariga (Eds.), Springer, London (2015).
2. P. Reñones, A. Moya, F. Fresno, L. Collado, J. J. Vilatela, V. A. de la Peña O'Shea, *J. CO_2 Util.* 15 (2016) 24
3. L. Collado, A. Reynal, J.M. Coronado, D.P. Serrano, J.R. Durrant, V.A. de la Peña O'Shea, *Appl. Catal. B: Environ.* 178 (2015) 177.

Incorporación de funcionalidad química en la estructura de titanias para su aplicación en fotocatalisis y celdas solares

E. Serrano,^a M. Rico-Santacruz^a, A.E. Sepúlveda^b, C. Ezquerro^b, R. Costa^c, N. Linares^a, E. Lalinde^b, J. R. Berenguer^{b,*}, J. García-Martínez^{a,*}

^a Departamento de Química Inorgánica-Laboratorio de Nanotecnología Molecular, Universidad de Alicante, España

^b Departamento de Química-Centro de Investigación en Síntesis Química (CISQ), Universidad de La Rioja, España

^c Department of Chemistry and Pharmacy, Friedrich-Alexander-University of Erlangen-Nürnberg, Alemania

*elena.serrano@ua.es

1. Introducción

La Comisión Europea identifica el desarrollo de nuevos materiales fotoactivos como una tecnología clave para el aprovechamiento de la luz solar. La mejor estrategia para tal fin se basa en la utilización de semiconductores ya sea a través de procesos fotocatalíticos (purificación de agua y aire, superficies autolimpiables, etc.) o fotoelectroquímicos (pilas de combustible, celdas solares, etc.). En ese sentido, el dióxido de titanio (titania) es uno de los semiconductores más utilizados; sin embargo, debido a su elevado salto electrónico o *band gap* (3,0-3,2 eV), sólo es capaz de utilizar en torno al 5% de la radiación solar (UV). El Laboratorio de Nanotecnología Molecular de la Universidad de Alicante y el Grupo de Materiales Moleculares Organometálicos de la Universidad de La Rioja han desarrollado una tecnología orientada a la modulación del *band gap* en materiales híbridos basados en titania¹⁻³. Dicha tecnología se basa en la incorporación de diferentes grupos funcionales, desde compuestos orgánicos hasta complejos de coordinación de Ru(II) –tipo el *dye* comercial N3 - e Ir(III) capaces de actuar como antenas moleculares, en el interior de la estructura de la titania durante la síntesis de la misma (Fig. 1). Se trata de una técnica nueva y versátil que permite preparar fotocatalizadores híbridos activos en el visible de manera controlada, con estructura anatasa, una elevada actividad fotocatalítica y excelente estabilidad de los *dyes* incorporados.

2. Experimental

La metodología de incorporación de funcionalidad química en la estructura de la titania se basa en el uso de compuestos orgánicos o complejos de coordinación con grupos que pueden actuar como ligandos y coordinarse con el Ti(IV) del alcóxido de titanio, Ti(OR)₄, para formar un compuesto de coordinación de Ti(IV) como el primer paso de la síntesis de los nuevos fotocatalizadores (Fig. 1, etapa i). El segundo paso es la hidrólisis a temperatura ambiente de dichos compuestos de coordinación para formar un gel híbrido (Fig. 1, etapa ii), que es posteriormente cristalizado en la estructura de anatasa (Fig. 1, etapa iii).

3. Resultados y discusión

Siguiendo esta metodología se ha sintetizado una titania negra, con estructura anatasa, capaz de absorber en todo el rango del visible y con un *band gap* de 2,74 eV. Todo ello empleando simplemente agua y etanol absoluto, temperatura máxima de 80 °C y la fenilendiamina, un compuesto comercial muy económico empleado en los tintes. Dicha titania ha mostrado una excelente actividad fotocatalítica en reacciones de degradación de contaminantes acuosos, incluso tras varios ciclos de reutilización^{1,2}.

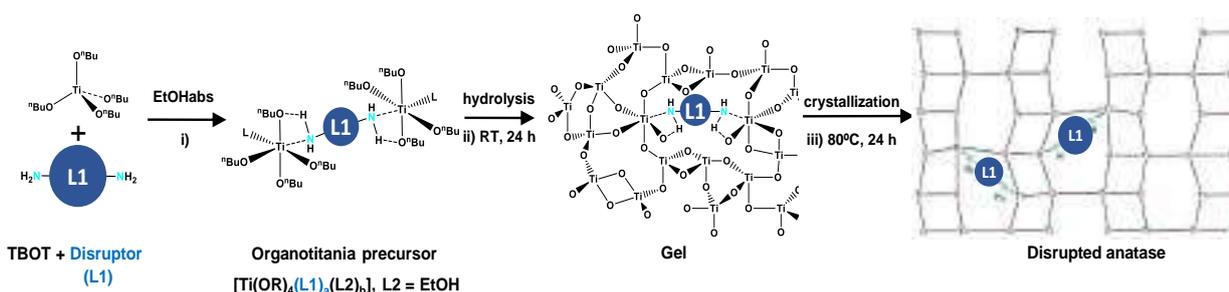
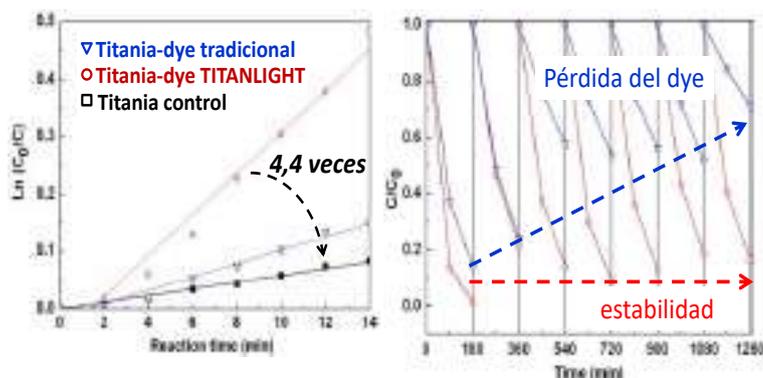


Figura 1. Representación esquemática de la preparación de titanias híbridas activas en el visible mediante la incorporación de la funcionalidad L1 (en este caso se emplea una diamina) durante la síntesis de la misma.¹⁻³

Además de compuestos orgánicos, se han incorporado complejos de coordinación de Ru(II) – tipo el *dye* comercial N3 - e Ir(III) capaces de actuar como antenas moleculares³. La metodología propuesta permite incrementar la estabilidad del *dye* debido a su incorporación, en parte, en el interior de la estructura de la titania (causando distorsiones locales en la red anatasa), tal y como se ha demostrado en el laboratorio tras varios ciclos de reutilización en reacciones de degradación de contaminantes (ver Fig. 2)^{1,3}, fundamental para superar las limitaciones de las celdas solares de baja temperatura (LT-DSSC por sus siglas en inglés). De hecho, dichas titanias se han integrado en un electrodo de una celda solar de tipo LT-DSSC dando lugar a eficiencias de alrededor del 5,5% y una vida útil de 1.000 h bajo condiciones de operación estándar.

Figura2. Actividad fotocatalítica (degradación de R6G mediante luz UV) de la titania híbrida (titania-*dye* TITANLIGHT) en comparación con la preparada mediante la sensibilización con el *dye* N3 (titania-*dye* tradicional) en comparación con la titania control: (izquierda) primer ciclo, donde se observa un aumento de la actividad y (derecha) actividad durante 7 ciclos de reutilización, tras los que la titania TITANLIGHT mantiene un 80% de su actividad^{1,3}.



4. Conclusiones

La metodología propuesta permite la síntesis de fotocatalizadores híbridos basados en titanias, activos en la región del visible y con una excelente estabilidad, dos de los principales retos que existen actualmente en el empleo de la titania como semiconductor. En este trabajo se presentan los aspectos más relevantes del diseño, síntesis y caracterización de estos nuevos fotocatalizadores híbridos y se discuten los principales retos y oportunidades que presentan.

Referencias

1. M. Rico-Santacruz, A.E. Sepúlveda, E. Lalinde, J.R. Berenguer, E. Serrano, J. Garcia-Martinez, Pat. Española nº 201300536, 2013; PCT/ES2014/070449, 2014.
2. M. Rico-Santacruz, A.E. Sepúlveda, E. Serrano, E. Lalinde, J.R. Berenguer, J. Garcia-Martinez, J. Mater. Chem. C 2 (2014) 9497-504.
3. M. Rico-Santacruz, A. Sepúlveda, C. Ezquerro, E. Lalinde, E. Serrano, J.R. Berenguer, J. Garcia-Martinez, Appl. Catal. B-Environm. 200 (2017) 93-105.

Agradecimientos. Los autores agradecen la financiación recibida por parte del MINECO (CTQ2015-74494-JIN; CTQ2014-60017-R, CTQ 2016-78463-P y CTQ 2013-45518-P), a la UE a través de los Fondos FEDER y a la GV (ref. GV/2016/090).

Electrochemical promotion of PdZn alloy catalysts with K and Na- β Al₂O₃ ionic conductors for CO₂ hydrogenation to CO and methanol

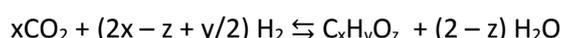
J. Díez-Ramírez*,^a P. Sánchez,^a J. A. Díaz,^a J. L. Valverde^a and F. Dorado^a

^a *Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas, Ciudad Real, España.*

**Javier.Diez@uclm.es*

1. Introduction

The valorization of carbon dioxide to desirable compounds is one of the targets of the scientific community, especially considering the recent increase in the emission of this pollutant, which is well-known as the most important greenhouse gas. The carbon dioxide molecule is practically unreactive but it is unquestionably a major carbon source. Therefore, the challenge for scientists is to transform CO₂ into chemical compounds such as carbon monoxide, hydrocarbons or alcohols¹:



The effect of electrochemical promotion of catalysis (EPOC), also known as non-Faradaic electrochemical modification of catalytic activity (NEMCA effect) allows to control the activity and selectivity of a catalyst through alkali promotion, by varying the polarization of a catalyst-electrode. The effect is based on the controlled migration of promoting ions (i.e., O²⁻, Na⁺, K⁺ or H⁺) from an electroactive support to the catalytic metal/gas interface. The migration of the ions allows to control the catalytic behavior of the system in situ, by changing the binding strength of chemisorbed species and reaction intermediates².

In this work three different electrocatalytic systems (PdZn/Na- β Al₂O₃/Au, PdZn/K- β Al₂O₃/Au and PdZn_{0.13}/K- β Al₂O₃/Au with a different PdZn molar ratio) were studied by different characterization techniques (XRD, SEM and cyclic voltammetry) and catalytic activity experiments under electrochemical promotion conditions. The influence of the Pd/Zn molar ratio on the formation of the PdZn alloy and the way in which promotional ions (K⁺ or Na⁺) affect the electrochemical results was studied.

2. Experimental

Each electrochemical cell consisted of a 19-mm-diameter, 1mm-thick (K,Na)- β Al₂O₃ pellet as the solid electrolyte. In each electrochemical cell the Au counter and reference electrodes were first deposited on one side of the electrolyte by annealing a gold organometallic paste in two correlative stages, firstly at 300°C for 1 h and secondly 800°C for 2 h. The PdZn catalyst films were subsequently deposited by impregnation using a solution of palladium (II) nitrate and zinc nitrate 6-hydrate. In each impregnation, 20 μ l of solution were added and then the sample was calcined at 500°C with a heating rate of 5°C/min.

Prior to reaction the catalysts were reduced at 500°C. The hydrogenation of CO₂ was tested at three different H₂/CO₂ feed volumetric ratios (3, 9 and 39) and three temperatures (300, 320 and 340°C).

3. Results and discussion

Figure 1 shows the dynamic responses of the reaction rates for the PdZn/Na, PdZn/K and PdZn0.13/K catalysts. Results revealed that a low quantity of ions (potentials of 0.5V) improves the PdZn alloy activity towards methanol compared to the reference state (2V). On the other hand, methanol production decreased at lower potentials in presence of PdZn/K and PdZn/Na, due to the migration of large amounts of ions which increased the binding strength of CO₂ (electron acceptor) and favored the kinetics of CO reaction (electrophilic behavior) at expense of that of methanol synthesis. Moreover, PdZn/Na showed sharp positive peaks related to the formation of sodium compounds which blocked the active sites (explained by cyclic voltammetry). Finally, PdZn0.13/K, which only showed PdZn active sites (detected by XRD analysis), suffered deactivation by carbon deposits (measured by SEM) and the same electrocatalytic behavior for both products.

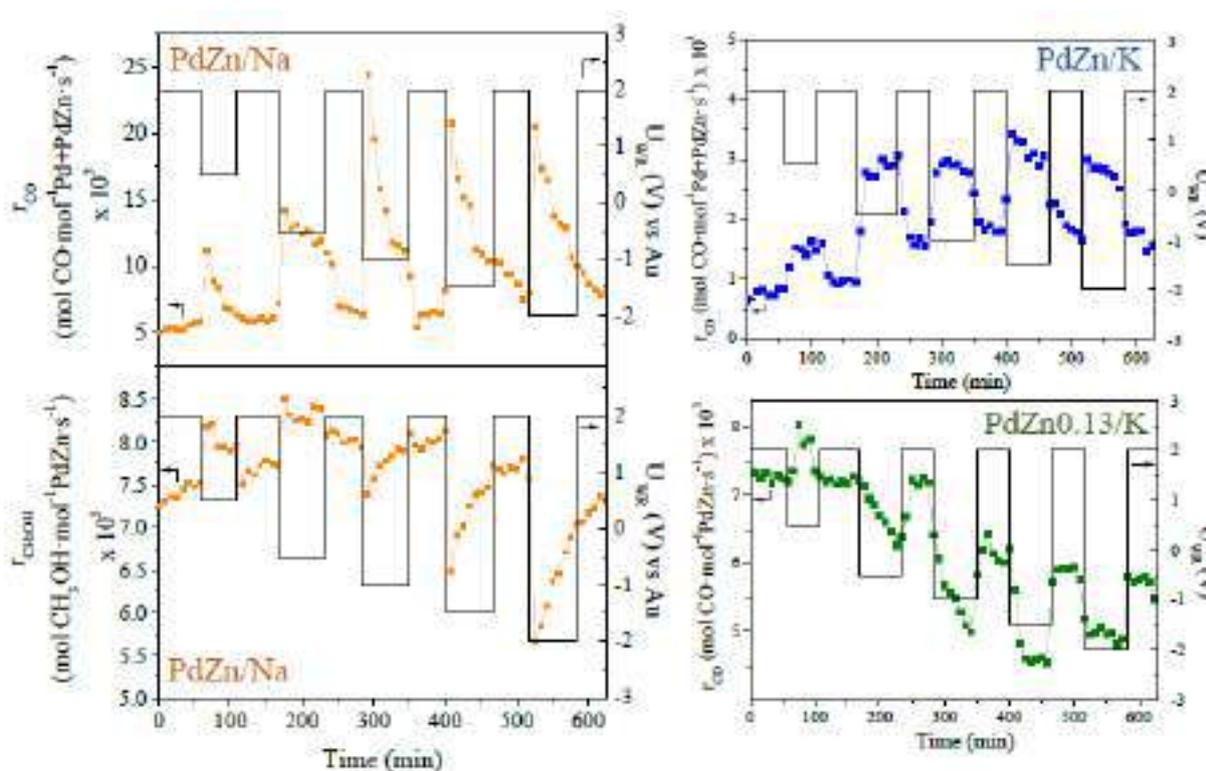


Figure 1. Influence of the applied potential vs. time on the reaction rate values for the three catalysts under conditions of 10% CO₂ and 90% H₂ at 300°C. Total flow rate= 120 Nml min⁻¹.

4. Conclusions

The main conclusions that can be drawn from this study are:

- The PdZn alloy can be used as a catalytic film in an electrochemical system and it was proved to be active for CO₂ hydrogenation to give CO and CH₃OH.
- The EPOC effect varies depending on the active sites presented in the samples (metallic Pd or PdZn alloy).
- The apparent Faradaic efficiency for CO reached values higher than 1000.

References

1. M. D. Porosoff, B. Yan, J. G. Chen, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 62.
2. C.G. Vayenas, S. Bebelis, S. Ladas, *Nature* 343 (1990) 625–627.

Gold nanotriangles decorating aluminium/magnesium oxides as novel photocatalysts for liquid and gas phase reactions

J. Graus^a, C. Bueno-Alejo^{a,b,*}, J.L. Hueso^{a,b}, S. Irusta^{a,b}, R. Mallada^{a,b} and J Santamaria^{a,b}

^a Department of Chemical Engineering and Environmental Technology and Institute of Nanoscience of Aragon(INA), Campus Rio Ebro, Universidad de Zaragoza, Spain.

^b Networking Research Center on Bioengineering, Biomaterials and Nanomedicine, CIBER-BBN, Spain.

* carlosb@unizar.es

1. Introduction (11-point boldface)

Reduction and removal of nitro-based derivatives stands as a major environmental challenge given the pollutant nature of this family of compounds that can be considered as toxic, anthropogenic and inhibitory. In addition, the selective formation of 4-aminophenol is highly appealing as a key intermediate for the formulation of multiple analgesics, antipyretics and most importantly in the synthesis of paracetamol. Also is important nowadays, and is an, example of gas phase reaction, the degradation of air pollutants like hexane, generated in many processes and present in wide variety of environments. Greener routes involving more efficient reactors and the use of naturally available excitation sources have boosted the research on photocatalysts able to drive these chemical reactions upon excitation with multiple wavelength sources. In the present work we report on a novel synthesis approach that implies the in situ generation of triangular-shaped gold nanostructures with a plasmonic response in the visible-NIR range in close contact with different formulations of oxides containing alumina and/or magnesium.

2. Experimental

A systematic evaluation of multiple reaction parameters was optimized to render triangular shaped gold nanoparticles as shown below. In order to evaluate the photocatalytic activity of the gold nanoparticles a LED irradiator system was set up, allowing the screening of different configuration of the catalyst and different wavelength of excitation.

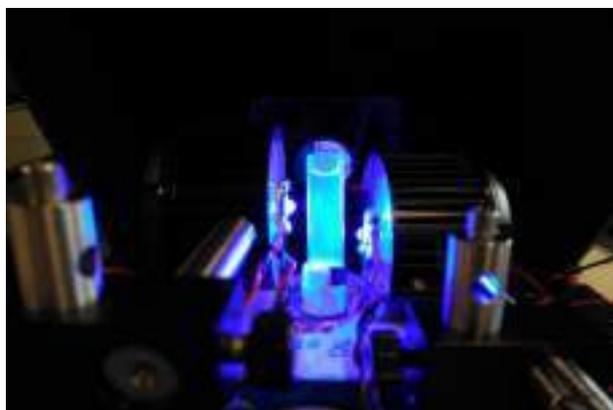


Figure1. LED irradiator system used.

3. Results and discussion

A good distribution of gold nanoparticle with mostly triangular shape was obtained (Figure 2). The use of different alumina/magnesia supports facilitated a different accommodation and distribution of these gold nanostructures that in turn, rendered a different catalytic response in the absence and presence of different light-emitting irradiation wavelengths, being especially remarkable the catalytic conversions detected in the visible and NIR range for the two reactions attempted.

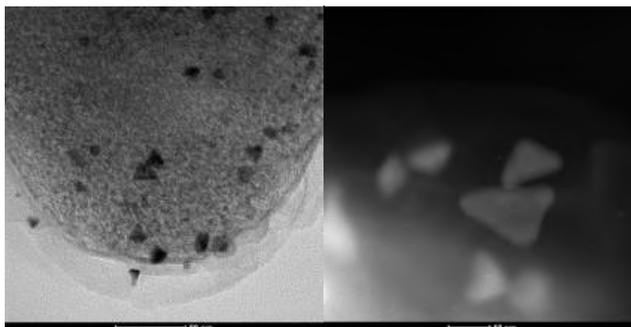


Figure 2. TEM and HAADF-STEM image of one of the photocatalysts containing anisotropic gold triangles.

4. Conclusions

We obtained a promising photocatalyst consisted in a hybrid assembly composed of gold nanoparticles with triangular shape supported in different alumina/magnesia hydrotalcite structures. Good results were obtained for the two reactions attempted in liquid and in gas phase mainly after excitation with visible and NIR light.

References

1. S. R. Emory, W. E. Haskins, and S. Nie, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 120, no. 31, pp. 8009–8010, Aug. 1998.
2. P. Zhao, X. Feng, D. Huang, G. Yang, and D. Astruc, *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 287, pp. 114–136, Mar. 2015.

PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE COMPOSITES DE GRAFENO-ÓXIDO DE CINC

Sandra Víctor-Román^{a,*}, Ana M. Benito^a, Enrique García-Bordeje^a, W.K. Maser^a

^a Instituto de Carboquímica-CSIC, Zaragoza, España

*Autor principal: svictor@icb.csic.es

1. Introducción

El grafeno con propiedades físicas y químicas únicas ha atraído un interés creciente en los últimos años¹. Su transparencia y conductividad eléctrica, así como su facilidad de procesado cuando se prepara a partir de óxido de grafeno, califican este material como un buen candidato para aplicaciones optoelectrónicas². El óxido de cinc (ZnO) es un importante semiconductor nanocristalino muy prometedor para celdas solares y fotocatalisis debido a su alta movilidad electrónica, amplio rango de energía donde no existen estados electrónicos (bandgap), alta fotoactividad y transparencia a la luz visible³⁻⁴. La combinación de las propiedades del grafeno y el ZnO nanoestructurado proporcionaría así una plataforma única para el desarrollo de materiales nanoestructurados con fotoactividad mejorada.

Aquí presentamos un estudio sobre la preparación de materiales híbridos de Grafeno-ZnO con propiedades fotocatalíticas superiores. El estudio abarca la síntesis de ZnO por diferentes metodologías, la preparación de los materiales híbridos con GO y su posterior reducción, y la evaluación de su actividad fotocatalítica. En este caso, los resultados obtenidos subrayan la importancia del tamaño de partícula ZnO (Fig. 1a), el grado de oxidación del GO en el composite (figura 1b) y especialmente la relación GO:ZnO en el composite (Tabla 1), pudiendo allanar el camino para el desarrollo de nuevos materiales fotoactivos.

2. Experimental

El óxido de grafeno (GO) fue sintetizado con tres grados de oxidación diferentes a partir de grafito por el método Hummers modificado⁵. Las nanoesferas de óxido de cinc fueron preparadas mediante microondas o reflujo a partir de ZnAc en etilenglicol (EG) a 160 °C o en metanol (MeOH) a 60 °C, obteniéndose diferentes tamaños de partícula.

Los híbridos GO-ZnO fueron preparados en baño de ultrasonidos, con distintas concentraciones de ZnO (1:3, 1:10 o 1:20), utilizando el ZnO obtenido y la disolución de GO. El material obtenido fue reducido térmicamente en atmósfera de hidrógeno (10%)/nitrógeno a 700 °C durante 2h.

Finalmente, se evaluó la actividad catalítica de los materiales híbridos preparados, así como de GO y ZnO, midiendo la degradación fotocatalítica del azul de metileno irradiando con una lámpara UV. El proceso fue seguido por espectrofotometría UV-visible.

3. Resultados y discusión

Los resultados obtenidos indican la importancia del tamaño de partícula ZnO (Fig. 1a), siendo el de tamaño intermedio (10 nm) el que mayor actividad presenta y por tanto con el que se han sintetizado todos los composites. El grado de oxidación del GO también es importante, seleccionando el que mayor actividad obtuvo al sintetizar los composites, siendo este el de 4h de oxidación. En la figura 1b, se puede observar

que en estas condiciones de operación y concentración de catalizador, presenta una mayor actividad el composite sin reducir. Por último, se estudiaron diferentes relaciones de GO:ZnO en el composite (Tabla 1), siendo la relación 1:10 la que proporcionó mayor conversión final y velocidad de reacción. Actualmente, el mejor catalizador obtenido se está probando en otras reacciones como la reducción de 4-Nitrofenol.

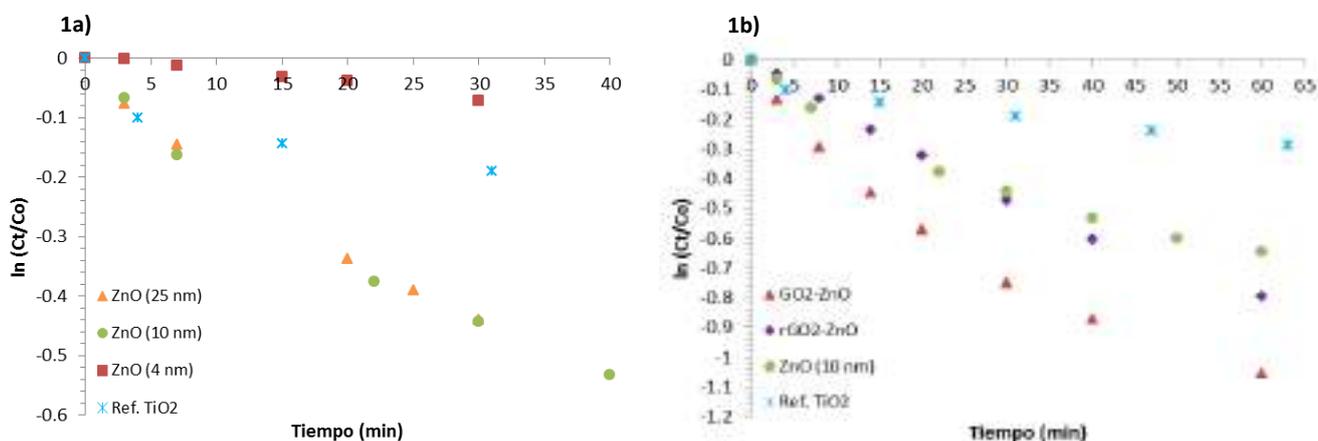


Figura 1. Comportamiento fotocatalítico en la degradación de azul de metileno, 1a) Influencia del tamaño de partícula del ZnO, 1b) Influencia del grado de oxidación del GO (relación 1:3)

Tabla 1. Actividad fotocatalítica en la degradación de azul de metileno y diferentes relaciones GO:ZnO

CATALIZADOR	C _{cat.} (g/L)	Velocidad inicial de reacción k x 10 ⁻³ (min ⁻¹)	Conversión final
Reference: P25	0.045	25.4	25%
ZnO (10nm)	0.045	23.4	61%
GO-ZnO (1:3)	0.045	36.4	67%
GO-ZnO (1:10)	0.045	122.3	80%
GO-ZnO (1:20)	0.045	54.3	56%

4. Conclusiones

En conclusión, se prepararon híbridos GO-ZnO por un método reproducible que exhibieron actividad fotocatalítica. Los resultados experimentales muestran que estos híbridos presentan mayor actividad fotocatalítica que el ZnO o los híbridos reducidos. El híbrido formado por GO-ZnO con una relación óptima de 1:10 mostró la mayor conversión final y una velocidad inicial de reacción de un orden de magnitud superior que el resto.

Referencias

1. A.K. Geim, K. S. Novoselov, Nature Mater. 6 (3) (2007) 183-191.
2. F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, A. C. Ferrari, Nature Photonics. 4 (9) (2010) 611-622.
3. E. M. C. Fortunato et al., Adv. Mater. 17 (2005) 590-594.
4. H. Park et al., Nano Lett. 13 (2013) 233-239.
5. D.C. Marcano et al., ACS Nano 4 (2010) 4806-4871.

Un nuevo reactor fotocatalítico de flujo continuo

Amparo Fernández-Pérez, Verónica Rodríguez-Casado, Teresa Valdés-Solís y Gregorio Marbán*

Instituto Nacional del Carbón (INCAR-CSIC)–c/Francisco Pintado Fe 26, 33011 Oviedo (Spain). Tel. +34 985119090

**greca@incar.csic.es*

1. Introducción

La contaminación del agua supone un grave impacto, tanto desde el punto de vista social como medioambiental. Los métodos fotocatalíticos de descontaminación de aguas emplean procesos de oxidación avanzados, con irradiación UV o luz solar, y sólo dejan CO₂ e iones inorgánicos como residuos. Sin embargo, la mayoría de los reactores fotocatalíticos operan bajo severas limitaciones de transferencia de masa y/o baja eficiencia de transferencia de fotones. En este trabajo se describe un nuevo microrreactor para la fotodegradación en continuo de contaminantes recalcitrantes en agua que soslaya los problemas anteriores, empleando además catalizadores de elevada actividad y bajo coste. Los microrreactores más comunes se basan en catalizadores particulados depositados sobre canales de menos de 1 mm de profundidad litografiados en placas. Este tipo de reactores, a diferencia de los reactores tipo *bulk* formados por partículas en suspensión en tanques agitados, favorecen una buena distribución de la luz pero están parcialmente limitados por restricciones en la transferencia de materia, así como por problemas de obstrucción y escalado.

Como alternativa a estos reactores microfluídicos estándar, el microrreactor aquí descrito está basado en fotocatalizadores de elevada superficie específica crecidos sobre mallas micrométricas flexibles de acero inoxidable (SSWM). En este trabajo se emplea como catalizador nanoláminas de ZnO soportadas sobre las mallas. Las nanopartículas de ZnO presentan un alto grado de adhesión y homogeneidad en las mallas, gracias a un proceso mejorado en relación a los anteriormente empleados [1]. Un sencillo dispositivo permite emplear las mallas fotocatalíticas como microrreactores de flujo continuo con una elevada relación S/V (4107 m²/m³) y una excelente iluminación. El sistema posee una buena actividad y estabilidad en la fotodegradación en continuo de azul de metileno (MB) en agua. El microrreactor descrito es fácilmente escalable y permite la regeneración de los catalizadores empleados.

2. Experimental

Los catalizadores ZnO/SSWM se sintetizaron adaptando el método descrito en [1]. Los primeros catalizadores presentaban buena actividad pero muy baja estabilidad debido a la pérdida de masa durante la reacción [2,3]. Este problema se redujo enormemente mediante la adición en la disolución de síntesis de pequeñas cantidades de azul de metileno, lo cual favorece la adhesión de ZnO en las mallas. Por otro lado la adición de pequeñas cantidades de Tritón TM X-100 mejora la distribución del catalizador en las mallas. El sistema experimental diseñado para la fotodegradación de contaminantes acuosos en continuo se muestra en la figura 1. El reactor consta de un soporte de filtro de poliestireno estándar en el que el catalizador en forma de disco (37 mm de diámetro, ~150 µm de espesor) ocupa la posición del filtro, y está iluminado mediante una fuente de luz UV (modelo Opsytec Dr Gröbel LQ-400, 400W, 365 nm) con una densidad de potencia en la superficie de 25 mW/cm². La disolución de MB (10 ppm) se inyecta desde abajo

en flujo de pistón (20 mL/h). El nivel de solución que cubre el disco se mantiene en ~1 mm gracias a una tapa de cuarzo. Una doble incisión en la pared del soporte canaliza la corriente de salida.

Para la evaluación de las concentraciones de MB y de carbono orgánico total se emplearon un espectrómetro UV-Vis (Shimadzu UV-2401PC) y un analizador Shimadzu TOC-V CPH + ASI-V, respectivamente. El contenido de Zn en la corriente de salida del reactor se determinó con un analizador ICP-masas (Agilent modelo 7700x).

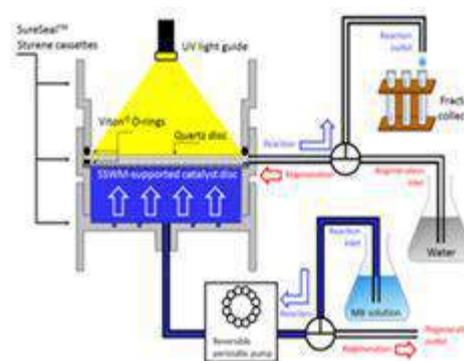


Figura 1. Sistema experimental diseñado para la fotodegradación de contaminantes acuosos en continuo.

3. Resultados y discusión

En la figura 2 se muestran las variaciones de conversión de MB a $t=1000$ min bajo irradiación UV en función de la masa de ZnO soportado en la malla (11-114 mg) y de su temperatura de calcinación (180-450°C). Aunque la superficie específica varía significativamente con la temperatura de calcinación (de $120 \text{ m}^2/\text{g}$ a 210°C a $27 \text{ m}^2/\text{g}$ a 450°C), la conversión alcanzada no varía en igual grado (Fig. 2b), lo cual sugiere que la actividad fotocatalítica de estos materiales se concentra en su superficie externa. En todos los ensayos la pérdida de Zn fue inferior al 4% en peso, alcanzándose valores estables de concentración de Zn en agua en todo caso inferiores a 4 ppm.

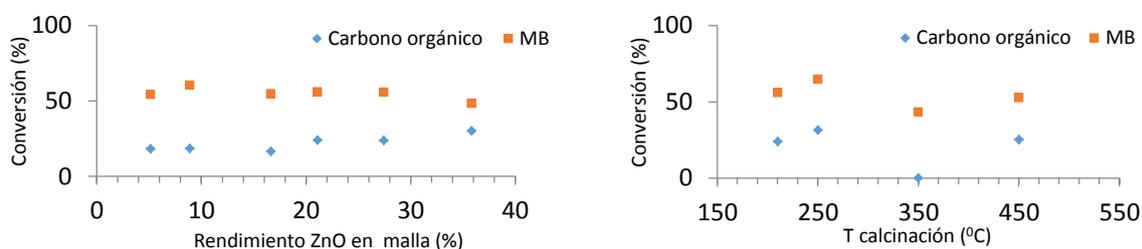


Figura 2. a) Efecto de la masa de ZnO soportada ($T_{\text{calc.}} = 210^\circ\text{C}$) y b) de la temperatura de calcinación (20% ZnO en malla)

Durante la reacción se observó una pequeña pérdida de actividad como consecuencia de la acumulación de compuestos orgánicos policondensados en la superficie del material. Esta desactivación pudo ser revertida casi por completo con una etapa de regeneración bajo flujo de agua e irradiación UV.

4. Conclusiones

Se ha diseñado un microrreactor de flujo continuo con elevada relación S/V y baja caída de presión, que permite una buena transferencia de materia, excelente distribución de la luz y fácil cambio de escala en comparación con otros dispositivos convencionales. Los materiales de ZnO sintetizados son, en general, activos, estables y regenerables en la fotodegradación de MB bajo irradiación UV en continuo.

Referencias

- [1] K. Kakiuchi, E. Hosono, T. Kimura, H. Imai, S. Fujihara, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 39 (2006) 63-72.
- [2] T.T. Vu, L. del Río, T. Valdés-Solís, G. Marbán, *Applied Catalysis B: Environmental* 140-141 (2013) 189-198.
- [3] T.T. Vu, A.B. Rodil, G. Marbán, T. Valdés-Solís, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2 (2014) 1612-1620.

Enhancing photocatalytic performance for the production of hydrogen from bioethanol

Fernando Fresno,^{a,*} Juan M. Coronado,^b Carlos Lirio,^a David P. Serrano,^b Víctor A. de la Peña O'Shea^a

^aPhotoactivated Processes Unit, IMDEA Energy Institute, Avda. Ramón de la Sagra 3, Móstoles Technology Park, 28935 Móstoles (Madrid), Spain.

^b Thermochemical Processes Unit, IMDEA Energy Institute, Avda. Ramón de la Sagra 3, Móstoles Technology Park, 28935 Móstoles (Madrid), Spain.

*Corresponding author: fernando.fresno@imdea.org

1. Introduction

Solar driven water splitting has attracted a great deal of interest in the last decades because it provides a direct path towards the production of H₂ powered by a renewable energy source. However, the difficulties of achieving a direct cleavage of water molecule have prompted the use of diverse sacrificial agents to achieve rates of hydrogen evolution within the limits required for practical applications. Methanol is probably the most widely used chemical for this purpose since it is very efficient for hole-trapping and it does not produce significant amount of by-products in solution. Accordingly, the overall process can be considered as a photocatalytic reforming of this alcohol. However, from an environmental point of view the utilization of more renewable resources is desirable, and in this respect the exploitation of bioethanol as sacrificial molecule can be of interest. In contrast to the production of this biofuel from cereals such as maize, which has been completely discredited due to socioeconomic concerns, the use of lignocellulose residues as feedstock have proved to be much more sustainable according to a number of criteria [1]. Furthermore, since photocatalysis takes place at low temperature and in aqueous solutions, it is conceivable to apply this process directly to the crude solutions obtained after fermentation. This procedure would avoid the distillation step required for preparing bioethanol with biofuel grade, which is both economically and energetically costly. In fact, in terms of carbon footprint the whole process could favorably compete with thermal catalytic reforming, which is also an energy intensive process. Within this framework, the aim of this study is to determine the specific challenges of using real lignocellulosic bioethanol as sacrificial agent.

2. Experimental

Photocatalysts based on different semiconductors have been selected for an initial screening based on the previous results obtained for the photocatalytic production of hydrogen from aqueous methanol [2,3]. Materials based on layered perovskites such as NaTaO₃, NaNbO₃ and NaNb_xTa_{1-x}O₃, as well as photocatalysts based on TiO₂ have been tested using in these preliminary tests an aqueous solution of pure ethanol, using platinum as co-catalysts. Photocatalytic hydrogen production experiments were conducted in a borosilicate glass reactor. 200 mg of catalyst were added to 1000 ml of the initial aqueous solution. The reactor was tightly closed and maintained at 20 °C by recirculating water from a cooling system. Ar was flowed through the solution in order to purge the system and also to act as a carrier gas. After adding the catalyst, the solution was irradiated by a 150 W medium pressure Hg UV lamp, the gas products evolution being monitored by

means of an Agilent 490 micro-GC equipped with molecular sieve and PPQ columns and TCD detectors. Photodeposition of Pt was performed in-situ from $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. The used bioethanol contains ca. 14 vol.% of ethanol, plus a series of other components among which glycerin, unfermented glucose and acetic acid can be highlighted.

3. Results and discussion

In all cases a significant production of hydrogen was obtained when using photodeposited Pt as co-catalyst in the photocatalytic reactions using an aqueous solution of laboratory-grade ethanol. An example of that can be appreciated in the Figure 1, which shows the time evolution of the hydrogen rate over 20% TiO_2 /SBA-15. An optimization of the loading of the noble metal was also carried out to minimize the use of this expensive component. Finally, the best photocatalysts were assayed using real unpurified bioethanol. This results in the production of hydrogen, although in a considerably lower amount with respect to the same concentration of laboratory ethanol.

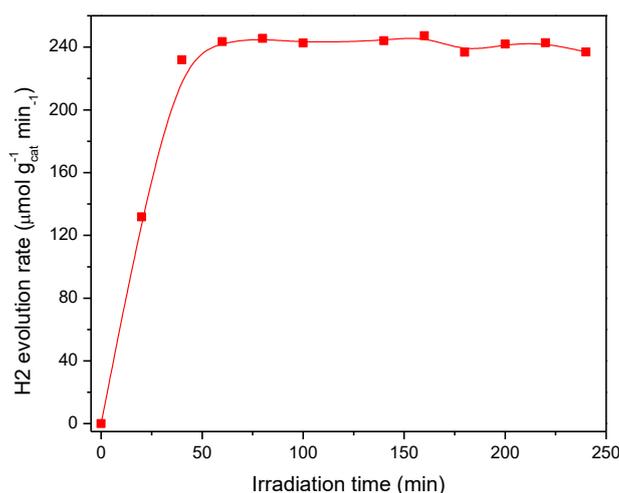


Figure 1. Variation of the hydrogen production rate with irradiation time over Pt/ TiO_2 /SBA-15.

4. Conclusions

The obtained result indicates that, although hydrogen can be still produced, a substantial decrease of the activity with regards to the use of pure alcohol solution is observed. This reduction in the activity is most likely due to the strong interactions of the semiconductor surface with other molecules present in the bioethanol.

References

1. A. Singha, D. Pant, N.E. Korres, A.-S. Nizamia, S. Prasad, J.D. Murphy, *Bioresource Tech.* 101 (2010) 5003-5012.
2. P. Jana, V.A. de la Peña O'Shea, C. Mata Montero, P. Gálvez, P. Pizarro, J.M. Coronado and D.P. Serrano, *Green Chem.* 17 (2015) 1735-1743.
3. P. Jana, V.A. de la Peña O'Shea, C. Mata Montero, P. Pizarro, J.M. Coronado, F. Fresno, D.P. Serrano, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 19921-19928.

Influence of support to gold catalyst activity for the production of 2,5-furandicarboxylic acid

C. Megías-Sayago^{*a,b}, A. Lolli^b, S. Ivanova^a, S. Albonetti^b, F. Cavani^b, J. A. Odriozola^a

^aInstituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro mixto Universidad de Sevilla-CSIC, Américo Vespucio 49, 41092, Sevilla, España

^bDip. di Chimica Industriale "Toso Montanari", Università di Bologna, Viale Risorgimento 4, 40136 Bologna (BO), Italia

*Corresponding author: crisrina.megias@icmse.csic.es

1. Introduction

Production of valuable chemicals from renewable biomass is a topic of increasing interest due to the continuous depletion of fossil resources. Among these chemicals, 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) has received significant attention as a potential candidate for polymer's synthesis, being considered as possible alternative of terephthalic acid, the monomer used for PET production¹. FDCA can be obtained by a subsequent oxidation of 5-hydroxymethyl furfural (HMF), as shown in Fig.1.

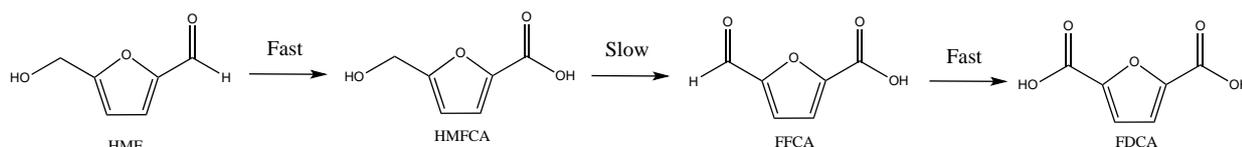


Fig. 1. Overall reaction scheme of HMF oxidation to FDCA

In the last decade, the HMF to FDCA oxidation has been studied over different metal catalysts and reaction conditions and among the possible catalysts the gold based ones present an important potential^{2,3}. It is well known, that gold catalyst' performance either in liquid or in gas phase is especially determined by the preparation method and/or support nature, both indirectly influencing the size (structure)/activity dependence and intermediates/reaction pathways. According to this, the aim of this work is to study the viability (activity/stability) of gold catalysts prepared by direct anionic exchange (DAE) method on HMF oxidation and to evaluate the influence of support composition in the FDCA yield.

2. Experimental

Gold (2 wt.% nominal value) was deposited according to DAE method assisted by NH₃ as proposed by Ivanova et al. [3] and using HAuCl₄ (Alfa Aesar) as gold precursor. Only commercial supports were used to prepare the catalysts, i.e. Al₂O₃ (Sasol, labeled as Al), CeO₂(20wt%)/Al₂O₃ (Sasol, CeAl), CeO₂ (Ce, VP AdNano 90, Evonik), CeO₂(25wt%)/ZrO₂ (Ce25Zr) and CeO₂(50wt%)/ZrO₂ (Ce50Zr) (last two available from Daiichi Kigenso Kagaku Kogio Co., Ltd.).

The oxidation of HMF was carried out using an autoclave (Parr Instruments) reactor with 100 mL capacity, equipped with mechanical stirrer (0-600 rpm) and controlled temperature and pressure. In a typical reaction, the reactor was charged with HMF aqueous solution, NaOH and the catalyst in a HMF: Au: NaOH molar ratio of 1:0.01:2. The autoclave was purged 2 times with O₂ and pressurized to 10 bars. Then the temperature was raised to 70°C and the mixture stirred at approximately 400 rpm for 4 hours. After the reaction, the reactor was cooled down to room temperature and the mixture centrifuged. Finally, a sample was taken from the final mixture, diluted with distilled water and analyzed with an Agilent Infinity 1260 liquid chromatograph equipped with a Aminex HPX-87H 300mm×7.8mm column using a 0.005M H₂SO₄ solution as mobile phase.

Oviedo, June 26 – 28, 2017

3. Results and discussion

The gold contents, catalyst' specific surface area and Au particle size for all prepared samples are summarized in Table 1. All catalysts present gold loading close to 2% and particle sizes within the 3-5 nm range, confirming the suitability of the preparation method for gold nanoparticles production.

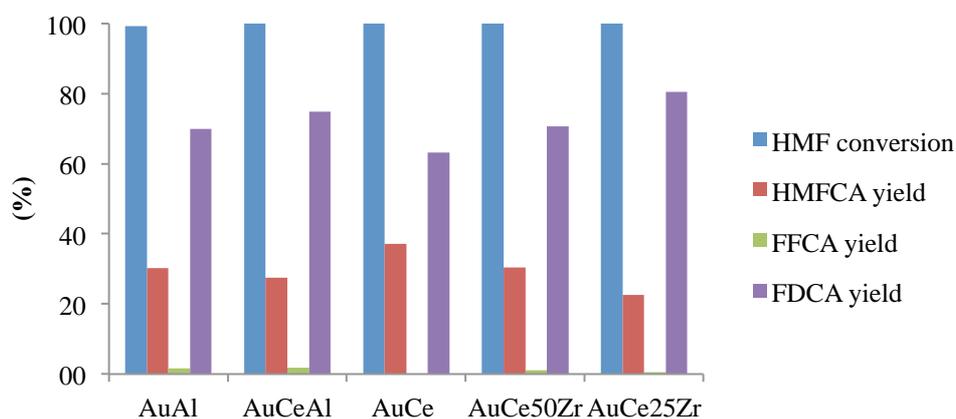
Table 1. Structural parameters and chemical compositions of the prepared catalysts

Catalyst	Au content (%)	Surface area (m ² /g)	Au crystallite size ^a (nm)
AuAl	1.64	170	5.2 ± 1.5
AuCeAl	2.36	115	3.4 ± 0.8
AuCe	2.00	60	n.d. ^b
AuCe50Zr	2.39	40	3.3 ± 0.7
AuCe25Zr	2.31	50	3.9 ± 1.2

^a Determined by TEM, ^b not determined

HMF conversion and products yields are represented in Fig. 2. Under the studied conditions and no matter the catalyst always 100 % of HMF conversion was observed. The differences are more significant in terms of FDCA yield. Two groups of catalyst taking into account support' composition and specific surface area can be separated; based on alumina (AuAl and AuCeAl) and based on ceria (AuCe, AuCe50Zr and AuCe25Zr). Within the first group, the presence of Ce favors HMFCFA to FDCA transformation with respect to bare Al. In the second group, however, the FDCA yield appears to be influenced strongly by the support composition, being inversely proportional to Ce content in CeZr systems, behavior that could be tentatively correlated to different support acidity.

Fig. 1. HMF conversion and product yields over different gold supported catalysts. Reaction conditions: 70°C, 240 min, 10 bar O₂, HMF: Au:NaOH molar ratio 1:0.01:2.



4. Conclusions

The prepared catalysts are very active in HMF to FDCA oxidation in the studied reaction conditions. In all cases, more than 60% FDCA yield is obtained with 80% reached over AuCe25Zr.

References

1. S. Albonetti, T. Pasini, A. Lolli, M. Blois, M. Piccinini, N. Dimitratos, J. A. Lopez-Sanchez, D. J. Morgan, A. F. Carley, G. J. Hutchings, F. Cavani, Catal. Today 195 (2012) 120-126.
2. S.E. Davis, B.N. Zope, R.J. Davis, Green Chem. 14 (2012) 143-147.
3. Y.Y.Gorbanev, S.K.Klitgaard, J.M.Woodley, C.H.Christensen, A.Riisager, ChemSusChem 2 (2009) 672-675.
4. S. Ivanova, C. Petit, V. Pitchon, Appl. Catal. A: Gen. 267 (2004) 191-201.

Catalizadores basados en bronce de wolframio preparados a reflujo y soportados sobre KIT-6 para la transformación aeróbica de glicerol en fase gaseosa

D. Delgado, N. La Salvia, A. Massó, M. J. Vallejo, P. Concepción, J. M. López Nieto*

^a Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València, UPV-CSIC, Valencia

*Autor principal: jmlopez@itq.upv.es

1. Introducción

En los últimos años, debido principalmente al excedente de glicerol, generado como subproducto en procesos de transesterificación de aceites vegetales para la producción de biodiesel, las transformaciones químicas que consideran su valorización han suscitado gran interés.¹ Particularmente las reacciones de deshidratación de glicerol a acroleína por medio de catalizadores ácidos, o su transformación directa a ácido acrílico en un solo paso mediante catalizadores multifuncionales ácidos/redox han dado lugar a multitud de publicaciones y patentes.² En este sentido, materiales basados en bronce de wolframio se postulan como los catalizadores más robustos y efectivos para llevar a cabo estas transformaciones.³ Dada su versatilidad composicional y estructural son capaces de incorporar en su red gran variedad de metales y no metales, lo que les permite adquirir una gama muy amplia de funcionalidades (ácida, básica y/o redox). Sin embargo, estudios que aborden su síntesis mediante métodos alternativos al hidrotermal o el cerámico, y la obtención de fases soportadas son escasos en la literatura. En este trabajo se ha estudiado la síntesis de catalizadores pertenecientes al sistema W-V-O (con propiedades ácidas y redox) mediante un nuevo método optimizado a reflujo, que nos ha permitido preparar satisfactoriamente catalizadores soportados en sílice mesoporosa de tipo KIT-6, los cuales presentan propiedades catalíticas mejoradas para la transformación aeróbica de glicerol en fase gas.

2. Experimental

Los catalizadores con una composición nominal $W_{0.8}V_{0.2}O_{3-x}$ se han sintetizado a partir de disoluciones acuosas de metatungstato amónico y sulfato de vanadilo, que se mantuvieron a reflujo durante 48h a 150 °C. Para la preparación de los óxidos soportados ($W_{0.8}V_{0.2}O_{3-x}/KIT-6$), distintas cantidades de KIT-6 fueron añadidas a las disoluciones, para posteriormente eliminar el disolvente a presión reducida. Finalmente, los materiales se trataron a 500 °C en flujo de N_2 durante 2 h. Los óxidos se caracterizaron mediante diversas técnicas físico-químicas: XRD, TEM, SEM, espectroscopía Raman y FTIR, adsorción de N_2 y TPD- NH_3 . Los ensayos catalíticos se han llevado a cabo en un reactor de lecho fijo acoplado a una serie de trampas de condensación de líquidos y a un cromatógrafo de gases. Los líquidos de reacción se analizaron a posteriori mediante cromatografía de gases.

3. Resultados y discusión

En la Figura 1A se muestra el comportamiento catalítico en la transformación aeróbica de glicerol sobre catalizadores basados en bronce hexagonal, preparado a reflujo ($W_{0.8}V_{0.2}O_{3-x}$) y soportado en KIT-6 ($W_{0.8}V_{0.2}O_{3-x}/KIT-6$, Fig.1B). El estudio de caracterización muestra que estos materiales son multifuncionales, con propiedades ácidas y redox. Los resultados catalíticos indican que la reacción transcurre a través de una

Oviedo, June 26 – 28, 2017

primera reacción de deshidratación del glicerol en centros ácidos para dar acroleína como intermedio. Pero, en presencia de centros redox (V^{+4}/V^{+5}), la acroleína se oxida a ácido acrílico (reacción consecutiva).

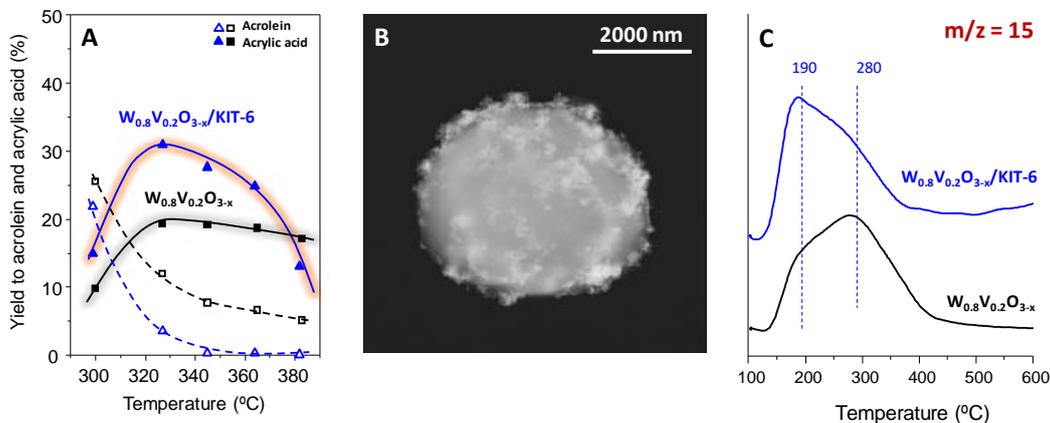


Figura 1. A) Selectividad a acroleína y ácido acrílico en función de la temperatura de reacción en la transformación aeróbica de glicerol para el catalizador preparado a reflujo ($W_{0.8}V_{0.2}O_{3-x}$) y soportado sobre KIT-6 ($W_{0.8}V_{0.2}O_{3-x}/KIT-6$). B) Imagen HAADF-STEM del catalizador $W_{0.8}V_{0.2}O_{3-x}/KIT-6$. C) Perfiles TPD-NH₃ ($m/z = 15$) de los catalizadores $W_{0.8}V_{0.2}O_{3-x}$ y $W_{0.8}V_{0.2}O_{3-x}/KIT-6$.

Así a bajas temperaturas ($T < 325$ °C) se observa un descenso de la selectividad a acroleína acompañado de un aumento del rendimiento a ácido acrílico para ambos catalizadores. Sin embargo, a temperaturas mayores ($T > 325$ °C), se favorecen reacciones de combustión a CO_x , con el consecuente descenso de la selectividad a los productos de interés. A su vez se observa un importante efecto del soporte en las propiedades catalíticas, obteniéndose un aumento de 10 puntos en la selectividad a ácido acrílico para el catalizador $W_{0.8}V_{0.2}O_{3-x}/KIT-6$ ($S_{A.A.}=31\%$). Dicho aumento está relacionado sus las propiedades ácidas (Fig.1C), que juegan un papel crucial en los procesos de adsorción-desorción de intermedios y productos. Así se observa una disminución de la señal de desorción de NH_3 de alta temperatura para el óxido soportado ($T=280$ °C), lo que indica una disminución en el número de centros ácidos más fuertes del material. En efecto, el catalizador $W_{0.8}V_{0.2}O_{3-x}/KIT-6$ muestra una mayor selectividad a ácido acrílico, y una menor selectividad a productos pesados y óxidos de carbono. Este comportamiento catalítico puede explicarse por la menor fortaleza ácida de los centros, lo que podría facilitar una desorción más rápida de los intermedios de reacción y una menor formación de productos no deseados.

4. Conclusiones

Se han sintetizado por vez primera catalizadores pertenecientes al sistema $W_{1-x}V_xO_{3-δ}$ por un método a reflujo, que además han sido soportados sobre sílice mesoporosa de tipo KIT-6. Se ha observado un importante aumento de la selectividad a ácido acrílico para el catalizador soportado en la deshidratación oxidativa de glicerol. Dicho aumento es consecuencia de su menor fortaleza ácida, que favorece la desorción de intermedios y productos, impidiendo la formación de productos pesados y productos de oxidación total.

Referencias

1. S. Bagheri, N.M. Julkapli, W.A. Yehye, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 41 (2015) 113–127.
2. A. Chieragato, C. Bandinelli, P. Concepcion, M. D. Soriano, F. Puzzo, F. Basile, F. Cavani, J.M. Lopez Nieto, *ChemSusChem* 2017, 10, 234 – 244
3. M. D. Soriano, A. Chieragato, S. Zamora, F. Basile, F. Cavani, J. M. Lopez Nieto, *Top Catal* (2016) 178-185.

Esterificación y transesterificación simultáneas para la obtención de biodiesel mediante un catalizador ácido con base carbonosa (SO₃H-C)

V. Domínguez-Barroso, C. Herrera*, M.A. Larrubia, L.J. Alemany*

Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias. Universidad de Málaga. E-29071 Málaga, Spain

**Autor principal: concepcionhd@uma.es, luijo@uma.es*

1. Introducción

La sustitución de catalizadores homogéneos ácidos por heterogéneos presenta numerosas ventajas dentro del campo de la catálisis y suponen ciertas mejoras pues se evita por ejemplo, la corrosión en los equipos además de la recuperación-reutilización de los catalizadores. Las reacciones de esterificación y transesterificación simultáneas catalizadas por sólidos de carácter ácido son lentas y necesitan condiciones de reacción severas para conseguir un rendimiento alto a biodiesel, que sea un proceso escalable y que permita el uso de materias primas de bajo coste. En este trabajo se presenta el desarrollo de un catalizador ácido funcionalizado con base carbonosa para la reacción simultánea de esterificación y transesterificación de oleínas industriales para obtención de biodiesel.

2. Experimental

Para la obtención del catalizador (conformado) se ha pirolizado celulosa a 800 °C en atmosfera inerte, posterior tratamiento oxidante (HNO₃, 1M) e impregnación con un agente sulfonante (ac. metanosulfónico); y activación final en atmosfera de N₂ a 300°C. El catalizador fue caracterizado mediante XPS, FTIR, TEM y Raman. El comportamiento en la reacción simultánea de esterificación-transesterificación se ha realizado en un reactor a presión, agitado, de tipo *batch* de 300 ml empleando las siguientes condiciones de operación: relación molar metanol/aceite=12:1, 3% en peso de catalizador y 120°C (10.34 bar) y como materia grasa oleínas industriales con acidez hasta del 85% (en oleico). El producto de reacción se ha analizado mediante cromatografía de gases para la obtención del perfil de ésteres metílicos (FAME) y las propiedades como biocarburante han sido determinadas.

3. Resultados y discusión

Los resultados XPS de los materiales (conformados) se presentan en la Tabla 1; y se puede observar un aumento de la relación O/C tras el tratamiento oxidativo y funcionalización con ácido metanosulfónico (MSA). El contenido en azufre, en forma de grupos sulfónicos -SO₃H- confirmado mediante FTIR, induce a una densidad de sitios ácidos de 1.52 mmol.g⁻¹; valor que es inferior al de algunas resinas catiónicas. El catalizador presenta un carácter hidrofóbico lo hace que mantenga su naturaleza ácida y tolerancia hacia los FFAs y el agua.

Algunos datos de actividad del catalizador, conformado en forma de monolito y funcionalizado (SO₃H-C), expresado como rendimiento a FAME y la comparativa con la registrada para un catalizador homogéneo (MSA y/o H₂SO₄) a diferentes tiempos de reacción (1-2 h) se presentan en la Figura 1.

Tabla 1. Datos XPS de la celulosa tras pirolisis (a), tras tratamiento ácido (b) y después de funcionalización (c).

	Cantidad relativa (%)				Relación atómica
	C _{1s}	O _{1s}	N _{1s}	S _{2p}	O/C
C soporte ^a	94.78	5.22	-	-	0.06
C soporte ^b	80.00	17.10	2.82	-	0.21
SO ₃ H_C	62.42	30.55	1.39	5.65	0.50

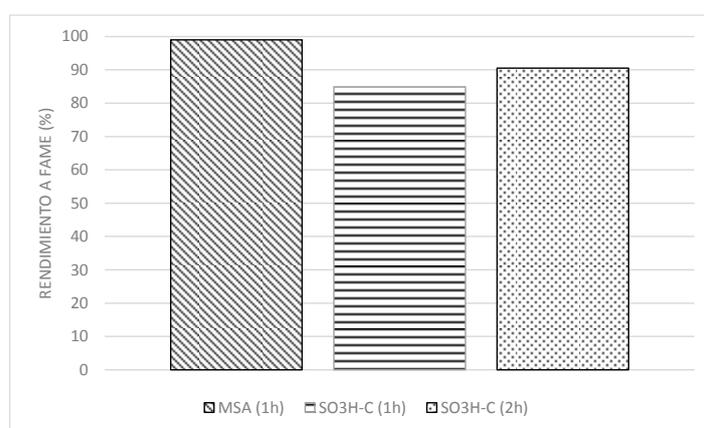


Figura 1. Rendimiento a FAME. Condiciones de operación: MeOH/(FFA+TGs)=12:1; temperatura=120°C (10.5 bar), y 3% catalizador

Se comprueba que con el catalizador homogéneo -MSA- se alcanzan rendimientos a FAME del 99% con tiempos de reacción de 1 hora; y con este tipo de catalizador, SO₃H-C, se alcanzan valores reproducibles superiores al 90% después de dos horas de reacción; incluso con contenido de FFA cercanos al 85% (en términos de acidez) y hasta del 3% en peso de agua. Aparentemente es un catalizador robusto y estable (no se detecta lixiviación) y potencialmente escalable para la producción de biodiesel a partir de materias primas infrutilizadas y de bajo coste.

4. Conclusiones

Se ha sintetizado y caracterizado un catalizador ácido con base carbonosa que ha sido funcionalizado, dotándole de carácter superácido y de carácter hidrofóbico y activo en la reacción simultánea de esterificación-transesterificación para obtener biodiesel, con rendimientos del 90% a FAME partiendo de oleínas industriales.

Reacción de eterificación de la glicerina con tert-butanol catalizada por distintos silicoaluminofosfatos sintéticos amorfos con grupos sulfónico en su estructura.

R. Estevez*, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista

Departamento de Química Orgánica, Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica (IUIQFN), Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edif. Marie Curie, 14014-Córdoba, España.

*rafa_20_15@hotmail.com

1. Introducción

Durante la producción de biodiesel se genera una gran cantidad de glicerina (G) como subproducto. Debido a la gran cantidad de biodiesel producido en los últimos años, se ha generado un excedente de glicerina que los usos tradicionales no pueden absorber. La principal consecuencia derivada de este hecho ha sido la disminución del precio de la glicerina cruda en el mercado¹. Una alternativa prometedora para revalorizar el exceso de dicha glicerina es la reacción de eterificación de la misma con olefinas o alcoholes, la cual necesita de catálisis ácida y está controlada en el equilibrio. Los diéteres (DTBGs) y el triéter (TTBG), conocidos como h-GBTE, son los preferidos, ya que al añadirse en un porcentaje del 30-40% sobre el diésel, disminuyen la emisión de partículas como hidrocarburos, CO, etc. En este trabajo se muestran los resultados obtenidos en la reacción de eterificación de la G con tert-butanol (TB), empleando como catalizadores una serie de silicoaluminofosfatos sintéticos y amorfos que presentan grupos sulfónicos en su estructura. Además, se ha estudiado el reúso de los catalizadores.

2. Experimental

Los sólidos han sido sintetizados por un método sol-gel a partir de una disolución de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con ácido ortofosfórico, variando en algunos casos la relación molar Al/P. Tras un tiempo de agitación, se adicionó a la mezcla anterior diferentes cantidades de 2-(4-clorosulfonilfenil)etiltrimetoxisilano (CSPTMS) y finalmente se adicionó NH_4OH hasta alcanzar un pH de 5. Los catalizadores se nombrarán CSPTMS(x)AlPO(y) seguido de la temperatura de calcinación, siendo **x** los mmoles de CSPTMS e **y** la relación molar Al/P. Los sólidos se han sintetizado por diferentes técnicas, tales como difracción de rayos X, análisis termogravimétrico, adsorción-desorción de N_2 , análisis elemental de C, H, N y S, así como análisis de Al, Si y P por "ICP-MS". Además, la acidez de los catalizadores se ha medido por valoración con NaOH, empleando fenolftaleína como indicador. La reacción se ha llevado a cabo en un microondas de la marca CEM en modo Discover (presión autógena) en las siguientes condiciones: 85 °C; 5% peso de catalizador referido al peso inicial de glicerina, 15 min y relación 4:1 TB/G. También se ha llevado a cabo empleando calefacción convencional, a las mismas condiciones que con microondas, excepto la temperatura, 100 °C y el tiempo, 17 y 24h. La identificación de los productos se ha realizado a cabo mediante patrones cromatográficos y/o por "GC-MS" y la cuantificación por "GC-FID" empleando p-clorotolueno como estándar interno. Se ha utilizado 1-terbutoxi-propano-2,3-diol (MTBG-1) para obtener los factores de respuesta y se han extrapolado a los productos no comerciales (MTBG-2), DTBGs y TTBG.

3. Resultados y discusión

Como era de esperar, todos los sólidos presentaron carácter amorfo. Como se puede ver en la Tabla 1, el análisis textural de los sólidos indica una disminución de la superficie, así como un aumento en el carácter macroporoso de los mismos cuando se disminuye la cantidad de Al inicial. Dichos cambios no fueron observados al aumentar la cantidad de CSPTMS. En cuanto a la reacción, hay que indicar que con todos los sólidos, además de los productos de reacción (MTBG, DTBG y TTBG) se ha obtenido isobutileno (IB) procedente de la deshidratación del terbutanol. Como se puede ver en la Tabla 1, la mejor actividad se obtuvo con el CSPTMS(10)AIPO(1.5)-250. Además, tanto la actividad como la selectividad a h-GTBE parecen estar relacionadas con la mayor acidez exhibida por el sólido. Además, cabe destacar que el R_{h-GTBE} obtenido con microondas a los 15 minutos con el sólido CSPTMS(10)AIPO(1.5)-250 es comparable a otros encontrados en literatura a tiempos de reacción muy superiores empleando calefacción convencional.

Tabla 1. Propiedades texturales; acidez de los catalizadores ($\text{mmol H}^+/\text{g}$) obtenida por valoración; conversión y rendimiento a h-GTBE con los catalizadores estudiados.

Catalizador	S_{BET} (m^2/g)	Meso (%)	Macro (%)	Acidez ($\text{mmol H}^+/\text{g}$)	X_G (% mol)	R_{h-GTBE} (% mol)
CSPTMS(2.5)AIPO(1.5)-250	200.3	73	27	0.3	11	1
CSPTMS(4)AIPO(1.5)-250	210.2	88	12	0.4	10	1
CSPTMS(10)AIPO(1.5)-250	78.5	60	40	1.2	83	21
CSPTMS(10)AIPO(1)-250	45.3	48	52	0.8	42	8
CSPTMS(10)AIPO(0.5)-250	9	22	78	0.9	59	14

Entre paréntesis, valor rendimiento a h-GTBE de los sólidos reusados.

En cuanto al reúso de los catalizadores, se ha observado que las propiedades texturales tienen una gran influencia en la desactivación de los mismos. Los sólidos con un mayor porcentaje de mesoporos sufrieron una desactivación muy superior a la que sufrieron los sólidos con mayor carácter macroporoso. Esto puede ser debido al bloqueo de los poros por productos de reacción. De hecho, el reúso del catalizador CSPTMS(4)AIPO(1.5)-250, presentó una disminución en la superficie del 37% y de la conversión en un 70%, mientras que la de los reusos de CSPTMS(10)AIPO(1.5)-250 y CSPTMS(10)AIPO(1)-250 con un mayor carácter macroporoso, fueron inferiores al 20%, tanto la superficie como la conversión de la glicerina.

4. Conclusiones

Se han sintetizado satisfactoriamente una serie de silicoaluminofosfatos amorfos, con grupos sulfónicos en su estructura que le aportan la acidez necesaria para llevar a cabo la reacción objeto de estudio. La actividad catalítica de los sólidos está relacionada directamente con la acidez de los mismos, mientras que las propiedades texturales tienen una mayor importancia en la desactivación, de manera que los sólidos que presentan un mayor carácter macroporoso, sufren una menor desactivación que aquellos que tienen un carácter más mesoporoso. Esto se relacionaría con el mayor bloqueo de poros que ocurre en los sólidos más mesoporosos.

Referencias

¹ C.A. Quispe, C.J. Coronado, J.A. Carvalho Jr, Renewable and Sustainable Energy Reviews 27 (2013) 475-493.

Agradecimientos

MEIC (ENE 2016-81013-R); Junta de Andalucía y fondos FEDER (P11-TEP-7723). R. Estévez agradece la beca asociada a este proyecto.

Catalytic wet peroxide oxidation of representative pharmaceuticals in different water matrices

Macarena Munoz*, Francisco J. Mora, Zahara M. de Pedro, Jose A. Casas, Juan J. Rodriguez

Chemical Engineering Section, Autonoma University of Madrid, Madrid, Spain

**Corresponding author: macarena.munoz@uam.es*

1. Introduction

In recent years and especially after the advancement of sophisticated analytical technologies many pharmaceuticals have been identified at trace levels worldwide in the aquatic environment. The presence of these pollutants has led to a number of effects such as the development of antibiotic resistant microbes, fish reproduction changes or photosynthesis inhibition in algae [1]. In this context, the development of innovative and effective water treatment technologies is imperative. Catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) has the potential to play a major role in the demanded green wastewater treatment scenario. Its advantages can be summarized in the simplicity of the equipment, the operation at mild conditions and the ability to treat a wide range of organic pollutants. In this work, we have investigated the capability of this process for the treatment of representative pharmaceuticals of hospital wastewaters using a highly active and stable magnetic catalyst ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) [2]. As a proof of concept, the process has been applied in different water matrices as well as at the trace-level concentration typical from main sources of pharmaceuticals to the environment.

2. Experimental

The magnetic catalyst $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (3.9% wt.) was prepared following the procedure described elsewhere [2]. The selected group of target pollutants includes antibiotics (sulfamethoxazole (SMX), trimethoprim (TMP) and metronidazole (MNZ)), β - and calcium channel blockers (atenolol (ATL), diltiazem (DTZ)) and an antiulcer (ranitidine (RTD)). CWPO trials were carried at ambient pressure within the range of 50 – 75 °C in a glass batch reactor (500 mL), equipped with a stirrer (700 rpm) and temperature control. The starting concentration of the pharmaceutical was fixed at 25 mg L⁻¹, the catalyst load at 2 g L⁻¹, the H₂O₂ concentration at the stoichiometric dose for complete mineralization of the pollutant and the pH at 3.0 (HNO₃, 1 M). Another set of experiments were performed under substoichiometric H₂O₂ doses (20%) to elucidate the reaction pathway of each pharmaceutical. The treatment of individual pharmaceuticals and their mixture were investigated. The effect of the water matrix was investigated using ultrapure water, a simulated surface water (humic acid addition as dissolved organic matter (DOM)), a real wastewater treatment plant (WWTP) effluent and a real hospital wastewater. The evolution of the pharmaceuticals was followed by HPLC-UV using an Eclipse Plus C18 column (Agilent) as stationary phase. The analysis was carried out at 270 nm using different mixtures of acetonitrile and acetic acid aqueous solution (75 mM) as the mobile phase. HPLC-MS was also used for identification of the intermediates formed upon the process. TOC (Shimadzu TOC VSCH), short-chain organic acids (ionic chromatography, Metrohm 790 IC) and H₂O₂ and leached iron (colorimetric methods) were measured as well. The ecotoxicity of the pharmaceuticals and CWPO effluents was determined by the Microtox[®] toxicity test.

3. Results and discussion

With the exception of MNZ, whose complete degradation was only achieved at 75 °C, all the pharmaceuticals (individually treated) were completely removed upon 4 h-reaction time within the range of temperature investigated. Their evolution was properly fitted by a pseudo-first order kinetic model, obtaining activation energies within the range of 50 to 80 kJ mol⁻¹. The reactivity of the pollutants was found to depend greatly on their structure, being those containing aromatic rings the most oxidizable ones (SMX~DTZ~TMP > ATL~RTD > MNZ). The oxidation of the pharmaceuticals proceeded via hydroxylation of the pollutant giving rise to intermediates of higher molecular weight. Further hydroxyl attack led to the breakdown of the molecule. Finally, ring-opening of the aromatic by-products led to the formation of short-chain organic acids and the releasing of SO₄²⁻, NO₃⁻ and/or NH₄⁺. All the aromatic by-products were removed upon reaction, being the final products short-chain organic acids. Thus, CWPO effluents were non-toxic. Regarding catalyst stability, iron leaching was almost negligible in all cases (~0.25 mg L⁻¹) and no significant loss of activity was observed in three successive runs. Notably, the process was effective regardless the nature of the water matrix, achieving the complete disappearance of the pollutants in 1 h reaction time. As example, the evolution of SMX in different water matrices is depicted in Fig. 1. Table 1 collects the values of the obtained rate constants obtained. The presence of DOM increased the oxidation rate whereas hospital wastewater and WWTP effluents were counterproductive due to the presence of inorganic ions. Strikingly, the process was proved to be effective using a close-to-real concentration of the pharmaceuticals mixture (10 µg L⁻¹ of each compound).

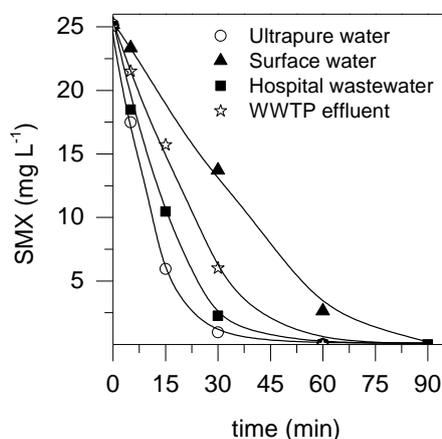


Figure 1. Evolution of SMX upon CWPO in different water matrices at 75 °C.

Table 1. Values of the pseudo-first order rate constants.

Target pollutant	$k \times 10^2$ (L min ⁻¹ g _{cat} ⁻¹)			
	Ultrapure water	Surface water	WWTP effluent	Hospital wastewater
SMX	8.0	11.1	4.8	3.7
ATL	8.8	11.5	6.1	2.7
MNZ	4.6	7.0	3.1	2.4
DTZ	10.9	15.1	6.6	4.9
TMP	10.1	14.4	6.3	5.4
RTD	15.3	29.5	14.9	8.5

4. Conclusions

CWPO has shown to be an efficient solution for the treatment of pharmaceuticals. Complete elimination of such compounds as well as their aromatic by-products was achieved, with the consequent reduction on the ecotoxicity of the effluents. The catalyst showed a fairly good stability and the process can be operated in different water matrices and under close-to-real concentrations.

References

1. M. Munoz, P. Garcia-Muñoz, G. Pliego, Z.M. de Pedro, J.A. Zazo, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, J. Environ. Chem. Eng. 4 (2016) 4107-4112.
2. M. Munoz, Z.M. de Pedro, N. Menendez, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, Appl. Catal. B 136-137 (2013) 218-224.

Diseño de reactores monolíticos Fe/ β -SiC mediante impresión 3D y su aplicación al tratamiento de aguas residuales industriales

A. Quintanilla^{a,*}, C. Gonzalo^a, M. Belmonte^b, P. Miranzo^b, M.I. Osendi^b, J. A. Casas^a

^a Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Madrid, Crta. Colmenar km 15, 28049 Madrid, España

^b Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV-CSIC), Kelsen 5, 28049 Madrid, España

*Corresponding author: asun.quintanilla@uam.es

1. Introducción

La fabricación aditiva (en inglés, *additive manufacturing* -AM-) de monolitos permitiría avanzar en el diseño de reactores y catalizadores estructurados adaptados a los requerimientos de los procesos químicos.

En este trabajo se han preparado reactores monolíticos de carburo de silicio (SiC) mediante colaje controlado por ordenador (en inglés, Robocasting), una de las técnicas de AM más conocidas para impresión 3D de cerámicos. Los catalizadores conformados han sido empleados en procesos de Oxidación Húmeda Catalítica con Peróxido de Hidrógeno (en inglés, Catalytic Wet Peroxide Oxidation -CWPO-). Ésta es una tecnología emergente para la eliminación de contaminantes orgánicos recalcitrantes presentes en aguas industriales, que opera en condiciones moderadas de reacción, $T=25-130\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $P=1-5\text{ atm}$.

El objetivo del trabajo es estudiar la conveniencia de la impresión directa de estructuras catalíticas por Robocasting para su aplicación en procesos CWPO. Se trata de un método de bajo coste de fabricación de monolitos que permite integrar el catalizador en la misma estructura impresa, por lo que es de esperar una alta resistencia de éste a la lixiviación, principal limitación de los catalizadores empleados en procesos CWPO. A su vez, el catalizador es fácilmente accesible debido a la elevada porosidad que es posible inducir en dichas estructuras.

2. Experimental

Se prepararon tintas acuosas de SiC-dopadas con Fe (Fe/ β -SiC) con comportamiento pseudoplástico a partir de las mezclas de nanopartículas de β -SiC ($d=45-55\text{ nm}$, $S_{\text{BET}}=35-40\text{ m}^2/\text{g}$, $[\text{Fe}]=0,7\%$ en peso) y surfactantes orgánicos (polietilimina y metilcelulosa). La composición final en volumen de la tinta fue: 63% de agua desionizada, 28% de Fe/ β -SiC y 9% de orgánicos. Se diseñaron e imprimieron estructuras cilíndricas 3D (diámetro de 13 mm y altura de 4,5 mm) con un patrón espacial de canales porosos distanciados 0,9 mm entre sí. La estructura contenía 73 celdas/cm². Los monolitos fueron calcinados a 600 °C durante 2 h para eliminar los aditivos orgánicos y, posteriormente, sinterizados en un horno mediante corriente eléctrica pulsada a 1200 °C durante 5 min en atmósfera de argón. La Figura 1 muestra una imagen de las estructuras 3D de Fe/ β -SiC. La porosidad y la resistencia mecánica se determinaron mediante inmersión en agua y ensayos de compresión, respectivamente.



Figure 1. Monolitos Fe/ β -SiC sinterizados a 1200 °C.

El reactor monolítico empleado estuvo compuesto por 9 estructuras cilíndricas Fe/ β -SiC ($m_{\text{cat}}=0,823$ g) dispuestas en un tubo de vidrio de doble camisa por la que circulaba agua como fluido calefactor. Se trabajó en flujo ascendente en un amplio intervalo de tiempo espacial, $\tau=0-378$ g_{CAT}·h/L, y de residencia, $t_r=0-40$ min. Las condiciones de operación empleadas en los ensayos de oxidación fueron: $T=75$ °C, $\text{pH}_0=7$ y $C_{0,\text{H}_2\text{O}_2}=5$ g/L. Como contaminante modelo, se eligió fenol, $C_{0,\text{fenol}}=1$ g/L.

3. Resultados y discusión

La densidad aparente de las estructuras 3D sinterizadas a 1200 °C fue de 1,0 g/cm³, con canales abiertos e interconectados que representan el 55% del volumen. Por otra parte, la resistencia a la compresión fue de 3,4 MPa.

La Figura 2 muestra los perfiles de conversión de fenol, contenido total en orgánicos (COT) y peróxido de hidrógeno (H₂O₂) con el tiempo espacial. Los valores de las constantes cinéticas aparentes fueron $1,2 \cdot 10^{-2}$ y $2,8 \cdot 10^{-3}$ L/(g_{cat}·h) para el fenol y COT, respectivamente. Estos valores demuestran que la actividad de los monolitos Fe/ β -SiC es comparable a la de otros catalizadores heterogéneos estudiados en procesos CWPO, aun cuando su contenido de fase activa (Fe en este estudio) sea 10 veces menor^{1,2,3}. Por otro lado, la actividad de los monolitos Fe/ β -SiC se mantuvo constante durante más de 150 h de uso a los dos tiempos espaciales estudiados, $\tau=94$ y 378 g_{CAT}·h/L. El contenido en Fe del efluente del reactor fue inferior a 0,5 ppm, en todos los experimentos.

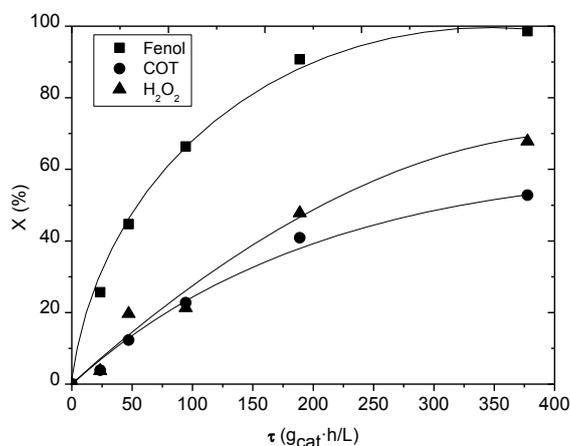


Figure 2. Perfiles temporales de conversión de fenol, COT y H₂O₂ en el reactor monolítico Fe/ β -SiC para CWPO a 75 °C.

4. Conclusiones

Los reactores monolíticos Fe/ β -SiC fabricados mediante AM resultan interesantes para su empleo en procesos CWPO aplicados al tratamiento de aguas residuales ya que no solo ofrecen las ventajas habituales de estos sistemas catalíticos, como son una baja pérdida de carga y alta superficie específica, sino que combinan una buena actividad con una alta estabilidad que permite mantenerlos en operación por largos periodos.

Referencias

1. J. A. Zazo, J.A. Casas, A. F. Mohedano, J.J. Rodriguez, Appl. Catal. B Environ. 65 (2006) 261-268.
2. Y. Han, N. Phonthammachai, K. Ramesh, Z. Zhong, A. White, Environ. Sci. Tech. 42 (2008) 908-912.
3. T. Granato, F. Testa, R. Olivo. Micro. Mes. Mat. 153 (2012) 236-246.

Nano-partículas de óxidos inorgánicos altamente dispersas en una matriz de xerogel de carbono para la descontaminación eficiente de aguas bajo radiación solar: sinergismo entre fases.

Esther Bailón-García*, Abdelhakim Elmouwahidi, Agustín F. Pérez-Cadenas, Francisco Carrasco-Marín, Francisco J. Maldonado-Hódar

*Grupo de Investigación en Materiales de Carbón. Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, ES18071 Granada, España. *E. Bailón-García: estherbg@ugr.es*

1. Introducción

El agua se está convirtiendo en un recurso cada vez más escaso debido a las sequías constantes, y al crecimiento de la población y zonas industrializadas. Para su descontaminación se precisa de tratamientos avanzados que garanticen la preservación del medioambiente, y confieran al agua un nivel de calidad óptima para su uso. Los contaminantes emergentes (ECs) presentes, como productos de cuidado personal, detergentes y productos farmacéuticos, entre otros, representan un problema muy importante. Los procesos avanzados de oxidación (AOP), son una herramienta eficaz para su eliminación pero precisan radiaciones energéticas, con el consecuente consumo de energía y peligrosidad. Con el objetivo de utilizar solamente luz solar, se está investigando en el dopado del TiO_2 para reducir su band gap y mejorar su eficiencia. Aquí se presentan nuevos materiales compuestos de xerogel de carbono - óxidos inorgánicos altamente eficientes bajo radiación solar para la eliminación de compuestos orgánicos de las aguas.

2. Experimental

Se sintetizaron materiales compuestos xerogel de carbono - MO_2 ($M = \text{Zr}$ o Ti) en una única etapa mediante polimerización de resorcinol y formaldehído junto con la hidrólisis del correspondiente alcóxido metálico, siguiendo un proceso similar al descrito previamente [1]. De forma resumida, un disolvente orgánico se calienta y se le adiciona, gota a gota, una mezcla compuesta por resorcinol y formaldehído. Seguidamente se adiciona la cantidad adecuada de alcóxido a la suspensión y se mantiene bajo agitación y reflujo. Finalmente, se recupera el sólido, se intercambia con acetona, se seca utilizando microondas y se carboniza a $900\text{ }^\circ\text{C}$ en atmosfera inerte, para obtener así el correspondiente material carbonoso. De esta manera, se obtuvieron materiales compuestos carbono/ MO_2 con diferentes porcentajes de MO_2 (0, 20, 30 y 40 % en peso). Las muestras fueron referidas como CMX (X corresponde a la cantidad teórica de MO_2 presente en el material final, e.g. CZr40). Además, se emplearon P25 y ZrO_2 como materiales de referencia. Estos materiales se utilizaron en la degradación de Orange G empleando una lámpara de luz visible (14 W). La cinética de degradación se siguió mediante espectroscopía UV-vis, el grado de mineralización mediante la evolución del carbón orgánico total (TOC) y la toxicidad de las aguas se analizó mediante el biotest normalizado (UNE/EN/ISO 11345-2) de inhibición de la bacteria luminiscente *Vibrio Fischeri*.

3. Resultados y discusión

Los resultados obtenidos a partir de la adsorción de CO_2 y N_2 muestran que el contenido de MO_2 afecta en gran medida las características texturales de los compuestos. Cuanto mayor es el % MO_2 , mayor es el

volumen de mesoporos, encontrándose una relación lineal entre ambos, y a la vez que la microporosidad se hace más ancha a expensas de la ultra-microporosidad que disminuye. Mediante DRX se obtuvieron picos intensos y estrechos en el caso de los óxidos puros, sin embargo, los picos de difracción se hacen más anchos y menos intensos en los compuestos CMX. Además, mientras que la estructura cristalina es monoclinica para la muestra ZrO_2 , en las muestras CZrX se estabiliza la fase cúbica, a pesar de que las muestras se obtuvieron a 900 °C, a la cual debería estabilizarse la fase monoclinica. Esto también ocurre en los materiales compuestos con TiO_2 donde se estabiliza la fase anatasa en lugar de la fase rutilo. El tamaño medio de las partículas fue de 4.8, 39.3, 4.3 y 28.7 nm para CZr40, ZrO_2 , CTi40 y P25, respectivamente, lo cual denota una buena dispersión de nano-partículas de MO_2 en la matriz de xerogel de carbono.

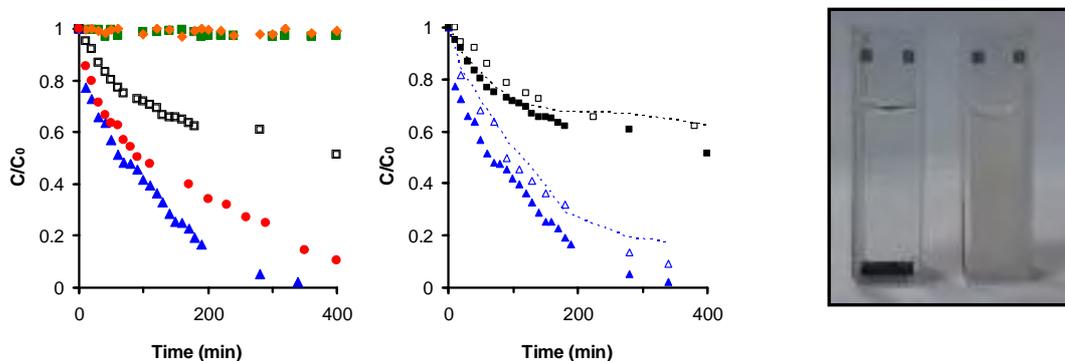


Figura 1. a: Cinéticas de degradación del Orange G, b: Símbolos abiertos: TOC/TOC_0 , Símbolos cerrados: C/C_0 , línea: Inhibición/ $Inhibición_0$. FOTOLISIS (◇), P25 (□), ZrO_2 (■), CTi40 (●) y ZrC40 (▲). c: Suspensiones tras la reacción.

En la Figura 1a se muestra que los compuestos CMX son más eficientes que las muestras puras, incluso a bajo contenido de MO_2 . Estos datos demuestran que existe un efecto sinérgico muy alto entre el xerogel de carbono y el óxido inorgánico, especialmente en las muestras CZrX, mejorando la fotoactividad de las muestras puras y, lo que es más importante, convertirlas en catalizadores activos bajo luz visible, incluso con radiaciones de baja potencia (14 W). Además, un aspecto clave de la eficacia del sistema es el grado de mineralización alcanzado, observándose una mineralización completa, como también se corrobora con los ensayos de toxicidad. Otro aspecto a tener en cuenta es la separación posterior de catalizador. En la Figura 1.c se observa que los materiales compuestos precipitan fácilmente por mientras que P25 permanece en suspensión.

4. Conclusiones

Se han sintetizado nuevos materiales compuestos carbono - MO_2 mediante un simple proceso sol-gel desarrollando ZrO_2 cúbico, o TiO_2 anatasa, ambos bien dispersos (< 4,5 nm) sobre la matriz carbonosa. En todos los *composites* los band gap son inferiores a 2.8 eV, comportándose como excelentes fotocatalizadores bajo luz visible (superiores al P25) debido a un efecto sinérgico entre las fases carbono-óxido, y proporcionando una degradación efectiva y rápida de Orange G.

Agradecimientos

Proyectos CTQ2013-44789-R (MINECO, FEDER) y P12-RNM-2892 (Junta de Andalucía).

Referencias

E. Bailón-García, A. Elmouwahidi, M. A. Álvarez, F. Carrasco-Marín, A. F. Pérez-Cadenas, F. J. Maldonado-Hódar, *Applied Catalysis B Environmental* 201 (2017) 29-40.

Influencia de la adición de nano-partículas de hierro metálico en la degradación fotocatalítica de atrazina en sistemas acuosos.

J. Plaza, J.M. Raez, A. Arencibia, M.J. López-Muñoz*

Grupo de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Rey Juan Carlos, Móstoles, Madrid, España.

**Autor principal: mariajose.lopez@urjc.es*

1. Introducción

La atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina) es un herbicida sistémico selectivo perteneciente a la familia de las s-triazinas, que ha sido ampliamente empleado desde hace décadas tanto en agricultura como en el control de maleza y gramíneas perennes. Su elevada movilidad y gran persistencia son responsables de que sea un contaminante común tanto en aguas como en suelos [1,2]. La atrazina está incluida en la lista de “sustancias prioritarias” de la política de aguas de la Unión Europea (Directiva 200/60/EC y 2008/105/EC) debido sus efectos adversos, entre ellos su identificación como posible disruptor endocrino [3]. Por todo lo expuesto, actualmente hay un gran interés en el desarrollo de procesos efectivos para el tratamiento de aguas contaminadas con atrazina.

En un trabajo previo, estudiamos la oxidación de atrazina mediante fotocátalisis heterogénea con dióxido de titanio (TiO_2) como catalizador [4]. Los resultados obtenidos mostraron que es posible llevar a cabo una oxidación fotocatalítica efectiva de la atrazina, si bien la alta estabilidad química del anillo s-triazínico hace que el producto de degradación mayoritario sea el ácido cianúrico. A partir de estos resultados, nuestro objetivo en el presente trabajo ha sido investigar la combinación del tratamiento fotocatalítico con TiO_2 con otros sistemas que puedan incrementar la eficiencia del proceso.

Recientemente se ha demostrado que el empleo de hierro metálico (ZVI) permite llevar a cabo una gran variedad de reacciones, tanto de oxidación como de reducción de diversos contaminantes en sistemas acuosos. En el presente trabajo se ha llevado a cabo la síntesis de nanopartículas de hierro metálico (n-ZVI) y se ha estudiado su actividad en la degradación de atrazina en disolución acuosa en diferentes condiciones de pH, aireación y en combinación con diferentes concentraciones de TiO_2 como fotocatalizador.

2. Experimental

Las reacciones fotocatalíticas se llevaron a cabo en un reactor de 1 L de capacidad. Como fuente de emisión de luz UV se empleó una lámpara de descarga de mercurio de media presión (Heraeus TQ 150) sumergida axialmente en el reactor. Asimismo, se realizaron ensayos en una cámara de simulación solar (Solarbox 1500). Los catalizadores empleados fueron TiO_2 (P25 y no comercial) y hierro metálico, tanto comercial (ZVI) como en forma de nanopartículas (n-ZVI) sintetizadas en nuestro laboratorio mediante un proceso de reducción-precipitación de una sal de hierro disuelta. La caracterización de los materiales obtenidos se llevó a cabo mediante DRX, TEM, isotermas de adsorción/desorción de N_2 y TPR. La concentración inicial de atrazina (Chem Service, pureza 98,9%) fue 10 ppm para todos los experimentos. La cuantificación de atrazina y de sus derivados se determinó mediante HPLC-UV en modo gradiente. Para ello, se empleó una columna de fase inversa Synergi 4 μm MAX-RP 80 Å, longitud 25 cm y diámetro 0,46 cm y un detector ultravioleta, modelo Varian Polaris Prostar 325, a una longitud de onda de 210 nm.

3. Resultados y discusión

La caracterización de n-ZVI mediante DRX confirmó la presencia de las tres difracciones características de hierro metálico. Su superficie específica BET ($36 \text{ m}^2/\text{g}$) es superior a la del hierro comercial ($10 \text{ m}^2/\text{g}$). Mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) se observó que el material n-ZVI está formado por partículas esféricas de un tamaño medio de 55 nm, interconectadas entre sí formando una red (Figura 1.a). Además, se determinó que estas nanopartículas estaban compuestas por un núcleo de hierro metálico y una capa de aproximadamente 7 nm de compuesta de óxidos de hierro, analizados por EDX y TPR.

La influencia de la concentración de TiO_2 y de n-ZVI sobre el proceso se ha investigado a diferentes valores de pH, comprobando que ambas variables afectan significativamente a la cinética de eliminación de atrazina. A modo de ejemplo, en la Figura 1.b se presentan los resultados obtenidos con $0,25 \text{ g/L}$ de TiO_2 a pH 6 e irradiación UV. Se puede apreciar la evolución temporal de atrazina y dos de los intermedios formados, desetil y desisopropil atrazina. Tras 30 min de reacción la concentración de todos ellos es inferior a $0,1 \text{ ppm}$, dando paso a la formación de productos hidroxilados, fundamentalmente amelina, amelida y ácido cianúrico.

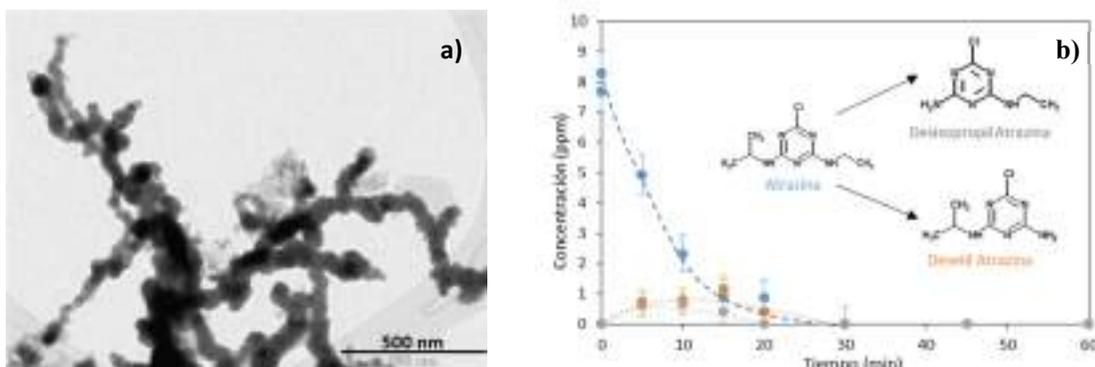


Figura 1. a) Micrografía TEM de n-ZVI. b) Evolución temporal de la concentración de atrazina y productos resultantes de la pérdida de las cadenas alquílicas.

Los autores agradecen la financiación recibida través de los proyectos CTM2015-69246-R, Red de excelencia FOTOCAT (CTM2015-71054-REDT), MOTREM (Water JPI, JPIW) y 2013-1212013/MAE-2716-REMTAVARES-CM.

Referencias

1. N. Lu, S.M. Chen, J. Y. Chen, C.Y. Yang, Y.P. Yeh, T. Feng, Y. Shih, T. Kokulnathan, D. Chen, *Water Sci. Technol.* (2016) wst2016593.
2. A.N. Bezbaruah, J.M. Thompson, B.J. Chisholm, *J. Environ. Sci. Health., Part B* 44(6) (2009) 518-524.
3. G. Kim, W. Jeong, S. Choe, (2008). *J. Hazard. Mater.* (2008) 155(3) 502-506.
4. M.J. López-Muñoz, J. Aguado, A. Revilla, *Catal. Today* 161(1) 2011) 153-162.

Obtención de CH₄ a partir de la hidrogenación de CO₂ mediante catalizadores de níquel soportados sobre sepiolita natural

C. Cerdá-Moreno^a, A. Chica^{a,*}

^a Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, España

* achica@itq.upv.es

1. Introducción

Uno de los mayores retos a los que se enfrenta la sociedad actual es frenar el cambio climático provocado por las emisiones de gases de efecto invernadero. Entre estos gases se encuentra el dióxido de carbono (CO₂), cuyos niveles en la atmósfera superan ya los 400 ppm [1]. Una de las alternativas más interesantes para reducir las emisiones de CO₂ es utilizarlo como materia prima para generar productos de interés [2]. En esta línea se encuentra la metanación de CO₂ o reacción de Sabatier (1) la cual permite, utilizando hidrógeno generado a partir del exceso de energía de fuentes renovables, obtener de manera sostenible metano a partir de CO₂ [3].



En el presente trabajo, se presentan los resultados obtenidos en la metanación de CO₂ utilizando catalizadores basados en sepiolita natural promovida con Ni. Las propiedades fisicoquímicas más relevantes de los diferentes catalizadores se han determinado utilizando diferentes técnicas (DRX, TG, área BET, TEM, TPR, etc.), y los resultados obtenidos han permitido establecer interesantes relaciones con el comportamiento catalítico. Además, se ha estudiado la influencia de ciertas condiciones de reacción (temperatura y presión parcial de CO₂ y H₂) sobre el desarrollo de la reacción, lo que ha permitido determinar el mecanismo de reacción más probable para la hidrogenación de CO₂ sobre este catalizador formado por sepiolita natural promovida con Ni.

2. Experimental

En primer lugar, se ha estudiado la influencia del método de incorporación del Ni en la sepiolita natural. Para ello, se han utilizado los siguientes métodos de incorporación de Ni: precipitación, impregnación húmeda a volumen de poro e impregnación húmeda. Posteriormente, empleando el método de incorporación de Ni que mejores resultados catalíticos dio, se ha estudiado la influencia del contenido de Ni (5-35% en peso). Todos los materiales preparados se han calcinado a 450°C tras la incorporación del Ni y se han activado “in situ” antes de reacción en flujo de H₂. Los catalizadores se han caracterizado por DRX, ICP-OES, adsorción-desorción de N₂, TPR, y Quimisorción de H₂. En cuanto a los ensayos catalíticos, se han llevado a cabo en un reactor continuo de lecho fijo a una velocidad espacial de 9000 mL/(g_{cat}·h), relación H₂:CO₂ de 4, presión atmosférica y temperaturas entre 250 y 450°C.

3. Resultados y discusión

Los resultados catalíticos obtenidos en la metanación de CO₂ muestran que el catalizador sintetizado por precipitación es el más activo, especialmente a bajas temperaturas. Teniendo en cuenta los resultados de caracterización por TPR y Quimisorción de H₂, esta mayor actividad se explica por la mayor reducibilidad del

NiO y el menor tamaño de partícula metálica de Ni presente en este catalizador preparado por precipitación. En cuanto a la influencia de la carga metálica, en la Tabla 1 se puede ver que el catalizador que contiene un 30% en peso de Ni es el más activo. Dicho resultado puede explicarse por la elevada superficie de Ni metálico expuesta que presenta este catalizador.

Finalmente, los resultados del estudio cinético realizado evidencian que la presión parcial de ambos reactivos (CO_2 y H_2) tiene una influencia significativa sobre la velocidad de formación de metano. La

Tabla 1. Superficie metálica determinada por Quimisorción de H_2 y conversión de CO_2 de catalizadores preparados con distinto porcentaje de Ni.

Catalizador	Superficie metálica (m^2/g)	Conversión CO_2 (%)	
		250°C	300°C
5Ni-Sep	5,1	4	34
10Ni-Sep	8,5	16	58
20Ni-Sep	9,2	18	64
30Ni-Sep	14,7	28	75
35Ni-Sep	12,1	24	71

tendencia general observada es que un aumento de las presiones parciales de los reactivos (CO_2 y H_2) y de la temperatura produce un incremento de la velocidad de formación de metano (Figuras 1 y 2). Diferentes ecuaciones siguiendo los modelos potencial y Langmuir-Hinshelwood se han empleado para el ajuste de los datos experimentales obtenidos y un posible mecanismo de reacción ha sido propuesto.

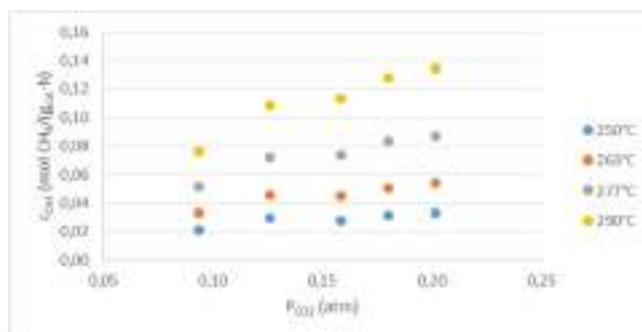


Figura 1. Variación de la velocidad de formación de metano en función de la presión parcial de CO_2 .

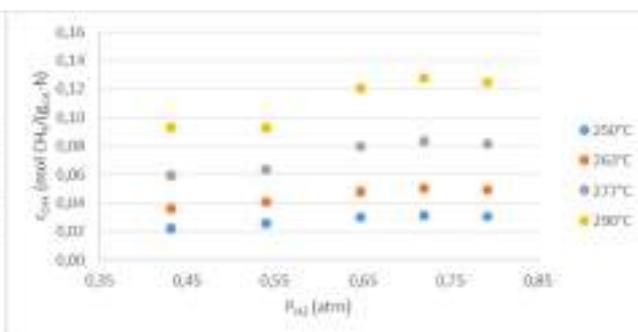


Figura 2. Variación de la velocidad de formación de metano en función de la presión parcial de H_2 .

4. Conclusiones

El estudio que aquí se presenta pone de manifiesto la influencia significativa que el método de incorporación de Ni tiene sobre la actividad del catalizador final en la metanación de CO_2 . La incorporación de Ni al 30% en peso por el método de precipitación permite obtener catalizadores de elevada superficie de Ni metálico expuesto, que explicaría la elevada actividad exhibida este catalizador.

Referencias

1. <https://www.esrl.noaa.gov/>
2. M. Aresta, A. Dibenedetto, A. Angelini, Chem. Rev. 114(3) (2013) 1709-1742.
3. M. A. A. Aziz, A. A. Jalil, S. Triwahyono, A. Ahmad, Green Chem. 17(5) (2015) 2647-2663.

New insights into the CO₂ hydrogenation towards methyl formate using silver as a catalytically active metal

Juan José Corral-Pérez,^a Atul Bansode,^a Atsushi Urakawa^{a,*}

^aInstitute of Chemical Research of Catalonia (ICIQ), The Barcelona Institute of Science and Technology, Tarragona, Spain

* aurakawa@iciq.es

1. Introduction

Methyl formate (MF), considered as a building block molecule in C₁ chemistry, is of great importance since it can be used to produce basic chemicals such as formic acid.¹ The attempts to synthesize MF from CO₂ were recently demonstrated by the addition of methanol into the mixture of CO₂ and H₂ using heterogeneous catalysts in batch processes.² Although Cu- and Au-based catalysts supported on metal oxides have been found active in MF synthesis via CO₂ hydrogenation, the roles of the metal and effects of metal types in the formation of formate species prior to react with methanol to yield MF have not been clarified.

In the present work, the main objective is to identify the intrinsic activity of the metal component in continuous MF synthesis from CO₂, H₂ with methanol in co-feeding mode. This includes a screening of different metals (Cu, Ag and Au) supported on a presumably inert material, silica, at different pressures (160 and 300 bar) and temperatures (160 to 280 °C). To the best of our knowledge, neither Ag supported catalysts nor the continuous MF synthesis by hydrogenation of CO₂ in presence of methanol has been reported to date. Since the underlying hypothesis for MF synthesis involves the reaction of surface formates originating from CO₂ hydrogenation over the metal surface with methanol, *in situ* spectroscopic study was performed to identify intermediate species under model reaction conditions over the silica-supported catalysts.

2. Experimental

All the catalysts were synthesized by wetness impregnation and tested in a fixed-bed microreaction system. 300 mg of catalyst was loaded in a tubular reactor (ID: 2.95 mm, OD: 6.35 mm) and reduced under H₂ at 260 °C. Then, the reaction mixture (CO₂:H₂:methanol = 4:4:1 molar ratio) was introduced into the reactor. The pressure in the reactor was regulated by an automatic back-pressure regulator. The data points were collected during the steady state operation of the reaction by an online gas chromatograph.

In situ DRIFTS measurements were performed using a reaction chamber mounted in a Praying Mantis DRIFTS optical system. The spectra were collected using a Bruker Vertex70v FT-IR spectrometer equipped with a liquid-nitrogen-cooled MCT detector at 4 cm⁻¹ resolution. About 30 mg of the sample was loaded in a continuous-high pressure cell designed and built for the purpose (tested up to 20 bar here). Prior to the measurements, sample powders were reduced *in situ* at 260 °C in H₂ stream. Subsequently, the system was cooled to 230 °C in the H₂ stream and then to the reactant mixture which could be periodically changed using a switching valve. Two back pressure regulators were placed in the outlet of the cell and exhaust line, respectively, and the products were analyzed by mass spectroscopy.

3. Results and discussion

The screened catalysts were comprised of Cu, Ag and Au supported on silica, which was chosen as the support due to the inertness and to highlight the reactivity of active metals. Figure 1 depicts catalytic results obtained for the three catalysts under the flow of CO₂, H₂, and methanol at 160 and 300 bar. At higher pressure, methanol conversion to MF increased significantly with increase in temperature with methanol conversion in the order of the Ag > Au > Cu catalysts. For the Ag or Cu catalysts the MF selectivity remained almost constant at around 100% at all the temperatures examined. In case of Au at 300 bar, CO was detected as side product at 280 °C ($S_{CO} = 19.7\%$). These results clearly demonstrate that MF synthesis is promoted at higher pressure as observed for methanol synthesis via CO₂ hydrogenation³ and that Ag is best performing.

To explain the observed reactivity trends in MF formation, *in situ* DRIFTS measurements were performed under the mixture of CO₂ and H₂. Based on the DRIFT spectra shown in Figure 2, the formation of surface formates was more pronounced for Ag compared to Cu and Au catalysts at 20 bar. This was in good agreement with catalytic results (Figure 1), indicating that the concentration of surface formates is important for the reactivity. It is also worth highlighting that the rise in pressure from 1 to 20 bar resulted in a drastic increase in the concentration of surface formates as confirmed by the increased absorbance of the surface formates bands. This is also consistent with the higher reactivity at higher pressures. Moreover, the transformation of the surface formates to MF was evidenced by modulation excitation DRIFTS (not shown).

4. Conclusions

For the first time, silver was found the most active metal in MF synthesis from CO₂, H₂ and methanol. The result is in good agreement with *in situ* spectroscopic studies where the formation of surface formate species was most pronounced over Ag catalyst. Also, pressure effect was explained by the increased surface formates at higher reactant pressure. This mechanistic insight of reaction pathway would allow a better design of the required catalyst in MF synthesis via CO₂ hydrogenation.

References

1. J. S. Lee, J. C. Kim, Y. G. Kim, Appl. Catal. 57 (1990) 1-30.
2. C. Wu, Z. Zhang, Q. Zhu, H. Han, Y. Yang, B. Han, Green Chem. 17 (2015) 1467-1472.
3. A. Bansode, B. Tidona, P. R. von Rohr, A. Urakawa, Catal. Sci. Technol. 3 (2013) 767.

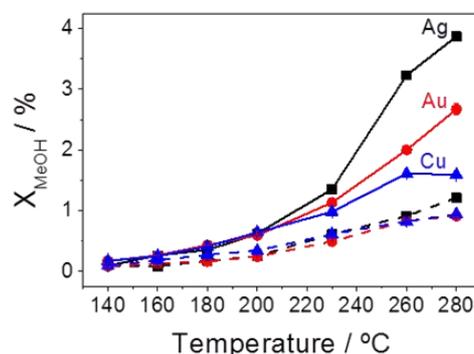


Figure 1. Effects of metal and temperature on methanol conversion (X_{MeOH}) over silica-supported 1wt% metal catalysts at 160 (---) and 300 (—) bar, GHSV $\approx 9,000 \text{ h}^{-1}$.

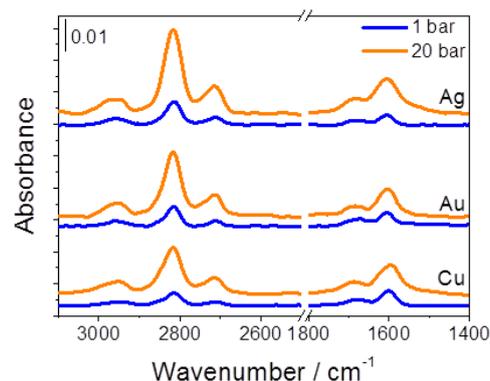


Figure 2. *In situ* DRIFT spectra of silica-supported 1wt% metal catalysts upon exposure to CO₂:H₂ (1:1 molar ratio) at 230 °C.

Producción selectiva de 2-metilfurano mediante hidrogenación de furfural en fase gas sobre catalizadores de cobre incorporado en una sílice mesoporosa

Carmen P. Jiménez-Gómez,* Juan A. Cecilia, Ramón Moreno-Tost, Pedro Maireles-Torres

Universidad de Málaga, Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC), Facultad de Ciencias, Campus de Teatinos, 2 071 Málaga, España

*Autor principal: carmenpjg@uma.es

1. Introducción

En la actualidad, el incremento en el consumo de recursos fósiles está ocasionando un rápido agotamiento de sus reservas, lo que unido a la inestabilidad de sus precios, están impulsando la búsqueda de materias primas alternativas. La transformación de la biomasa en energía, biocombustibles y productos químicos es una alternativa sostenible y renovable al uso de materias primas fósiles. Los azúcares de la celulosa y hemicelulosa pueden transformarse en moléculas plataforma, a partir de las que pueden producirse numerosos productos químicos o biocombustibles, que hasta entonces sólo se podían obtener de los combustibles fósiles. Así, el furfural es un importante producto químico obtenido mediante deshidratación de azúcares C₅, principalmente xilosa, y su principal aplicación es para la producción de alcohol furfúrico [1,2]. Sin embargo, su transformación en 2-metilfurano (2-MF) ofrece una gran variedad de aplicados. Así 2-MF puede emplearse como aditivo para aumentar el octanaje de la gasolina, así como disolvente químico, síntesis de medicamentos o heterociclos con nitrógeno y azufre.

La hidrogenación catalítica de furfural puede realizarse tanto en fase gas como líquida, aunque se prefiere en fase gas debido a que sus condiciones de trabajo son más suaves. Industrialmente, la cromita de cobre [3] y el paladio [4] se usan como catalizadores en dicha reacción; sin embargo, la alta toxicidad del Cr y el elevado coste del Pd han fomentado la investigación de catalizadores más viables para la obtención de estos productos de alto valor añadido. Entre los catalizadores estudiados, los catalizadores basados en Cu [5] son más económicos y menos tóxicos, con resultados similares a los catalizadores comerciales.

El objetivo del presente trabajo es la preparación de catalizadores basados en cobre metálico, donde el precursor de cobre (II) se ha incorporado a una sílice mesoporosa en la etapa de síntesis. Estos catalizadores se han caracterizado y se ha estudiado su comportamiento catalítico en la hidrogenación de furfural en fase gas, comparando su actividad con otros catalizadores en los que se incorporaron especies de cobre sobre el soporte por impregnación a humedad incipiente, y con una cromita de cobre comercial.

2. Experimental

En este trabajo se describe la síntesis de catalizadores de cobre, donde el precursor de cobre se ha incorporado en la etapa de síntesis de la sílice mesoporosa, mediante la coordinación de cationes cobre (II) a moléculas de dodecilamina, usadas como agente director estructurante. Los porcentajes máxicos de cobre metálico en los catalizadores se ha variado entre 2.5 y 20 %. Los catalizadores obtenidos después de calcinación y reducción se han caracterizado mediante diferentes técnicas físico-químicas, y se ha evaluado su comportamiento catalítico en la hidrogenación de furfural en fase gas. En todos los casos se ha alimentado una disolución de furfural 5 vol% en ciclopentil metil éter a un reactor de lecho fijo, arrastrado con una corriente de hidrógeno.

3. Resultados y discusión

El estudio por difracción de rayos X demuestra que los catalizadores con menor carga de cobre (2.5-5 wt%) presentan una mayor dispersión y menores tamaños de partícula metálica, lo que se infiere de la ausencia de picos de difracción asociados al cobre metálico. El catalizador con el mayor porcentaje en Cu (20 wt%) presenta partículas de 16.6 nm, inferior al tamaño en el catalizador preparado por impregnación (35 nm) con un 10 wt% Cu. Las curvas de TPR-H₂ reflejan que a 275 °C el cobre se ha reducido totalmente a Cu(0). En relación a las propiedades texturales, los catalizadores presentan superficies específicas BET que oscilan desde 805 m²g⁻¹ para la sílice mesoporosa pura hasta los 206 m²g⁻¹ para una carga del 20 wt% Cu. Por último, los análisis XPS revelan que las especies de Cu⁰ son las únicas presentes en los catalizadores reducidos. Los datos catalíticos para una carga del 10 wt% Cu reflejan una conversión de furfural del 100% tras 5 h de reacción y una selectividad hacia 2-metilfurano superior al 95%. Después de 14 h de TOS, este catalizador todavía muestra un rendimiento de 80 mol%.

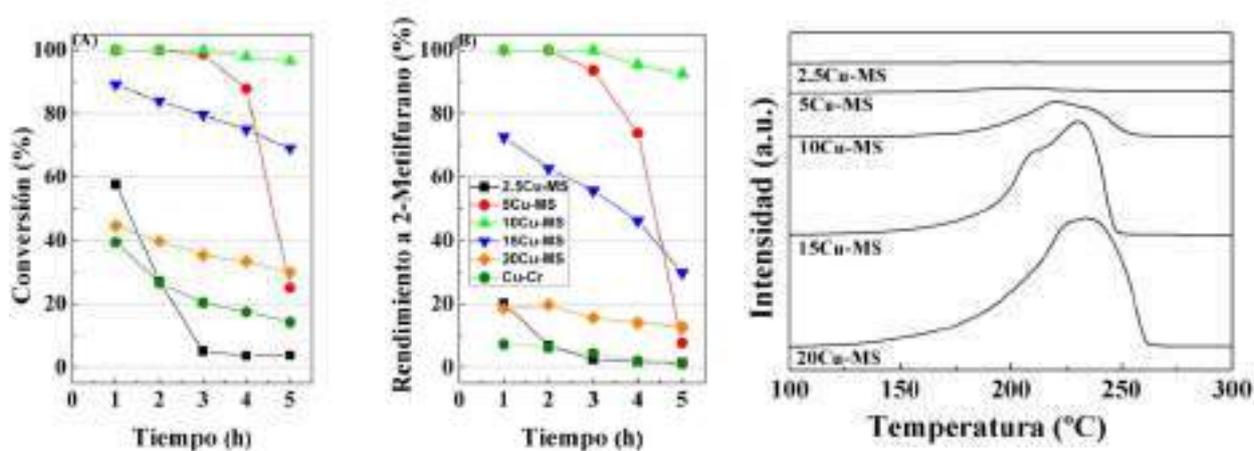


Figura 1. (A) Conversión de Furfural, (B) rendimiento a 2-Metilfurano (T= 210 °C y un flujo de 10 ml/min de H₂) y (C) TPR-H₂.

4. Conclusiones

La evaluación del comportamiento catalítico y la caracterización físico-química de catalizadores de cobre incorporado a una sílice mesoporosa han demostrado que se pueden alcanzar rendimientos del 90 mol% en la hidrogenación de furfural a 2-metilfurano, en fase gas, con un 10 wt% Cu, después de 5 h de reacción a 210°C. Con este porcentaje de cobre, la interacción metal-soporte parece minimizar la desactivación asociada al depósito de residuos orgánicos y a la sinterización del cobre metálico.

Agradecimientos

Proyectos CTQ2015-64226-C03-3-R (MINECO), RNM-1565 (Junta de Andalucía) y fondos FEDER.

Referencias

1. A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2411-2502.
2. R. Mariscal, P. Maireles-Torres, M. Ojeda, I. Sádaba, M. López-Granados, *Energy Environ. Sci.* **9** (2016) 1144-1189.
3. K. Yan, G. Wu, T. Lafleur, C. Jarvis, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **38** (2014) 663-676.
4. H.A. Rojas, G.B. Guerra, J.J. Murcia, P.R. Nuñez, *Scientia et Technica* Año XIII, No 36, Septiembre de **2007**. Universidad Tecnológica de Pereira. ISSN 0122-1701
5. C.P. Jiménez-Gómez, J.A. Cecilia, D. Durán-Martín, R. Moreno-Tost, J. Santamaría-González, J.M. Mérida-Robles, R. Mariscal-López, P. Maireles-Torres, *J. Catal.* **336** (2016) 107-115.

Reducción selectiva de furfural a alcohol furfurílico sobre sistemas de ZrO_2 obtenidos mediante el método de microemulsión

V. Montes¹, J.F. Miñambres¹, A.N. Khalilov³, M. Boutonnet², J.M. Marinas¹, F.J. Urbano¹, A.M. Maharramov³, A. Marinas^{1,*}

¹Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, E-14071 Córdoba, España.

²KTH (Royal Institute of Technology), Chemical Technology, Teknikringen 42, SE-100 44 Stockholm, Sweden.

³Department of Organic Chemistry, Baku State University, Z.Khalilov 23, 1148 Baku, Azerbaijan.

*alberto.marinas@uco.es

1. Introducción

La biomasa es una fuente renovable de combustibles y productos químicos. Entre la variedad de moléculas plataforma provenientes de la biomasa a partir de las cuales se pueden obtener diferentes productos de interés se encuentra el furfural. Su hidrogenación selectiva puede dar lugar al alcohol furfurílico, con importantes aplicaciones en la producción de resinas, fibras o como disolvente, entre otras. El proceso de hidrogenación puede ser llevado a cabo sobre diversos metales, empleando hidrógeno molecular. Alternativamente, puede recurrirse al proceso Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) utilizando un alcohol secundario (típicamente el propan-2-ol) como dador de hidrógeno. En este caso, entre los catalizadores heterogéneos empleados se encuentran los óxidos de circonio. En el presente trabajo se estudia el proceso MPV sobre geles de circonio sintetizados mediante el método de microemulsión (ME). A efectos comparativos, también se emplean sistemas obtenidos por el proceso sol-gel (SG).

2. Experimental

La síntesis de los catalizadores mediante el proceso sol-gel (serie SG), se realizó a partir de una disolución acuosa de oxinitrato de circonio, empleando NH_4OH (pH 10) como agente de precipitación. La calcinación se llevó a cabo a diversas temperaturas en el intervalo 200-700°C. La nomenclatura de los sólidos es SG-Zr-X donde X indica la temperatura de calcinación.

Los sólidos de la serie ME, microemulsión reversa (agua en aceite), se obtuvieron a partir de dos micromulsiones denominadas ME1 (cuya fase acuosa contiene NH_4OH) y ME2 (oxinitrato de Zr). La composición de las microemulsiones fue CTAB (15% peso), 2,2,4-trimetilpentano (53%), butan-1-ol (co-surfactante, 12%), disolución acuosa (20%). La ME2 se adicionó gota a gota sobre la ME1. El precipitado se dejó en agitación toda la noche, se filtró y dividió en dos partes. Una se lavó con una mezcla cloroformo/etanol (50:50, v/v) para eliminar el surfactante. La otra, no se lavó. En ambos casos, los sólidos se secaron a 120°C en un horno y se calcinaron de modo análogo a lo descrito para la serie SG. La nomenclatura es ME-Zr-X-Y donde, nuevamente, X indica la temperatura de calcinación e Y si el sólido fue lavado (L) o sin lavar (SL). La caracterización de los sólidos sintetizados se llevó a cabo por diversas técnicas fisicoquímicas, tales como TGA-DTA, TEM, isothermas BET, XRD, TPD de piridina o análisis Raman de piridina. Los ensayos catalíticos se realizaron en dos dispositivos diferentes. *i*) En un multirreactor Carrusel (Radley Discovery Technologies) con doce viales de 50mL. La mezcla de reacción contenía 1mL de furfural, 9 mL de isopropanol y 50 mg de catalizador. La temperatura se ajustó a 100°C. *ii*) En un horno microondas (CEM Discover), en viales cerrados de 10mL, a 100°C con una presión máxima de 200 psi. La mezcla de reacción fue de 0.5 mL de furfural, 2 mL de isopropanol y 25 mg de catalizador (misma relación sustrato/catalizador

que en calefacción convencional). Tras la reacción, la fase líquida se analizó por GC-FID con confirmación por GC-MS.

3. Resultados y discusión

Los perfiles TGA-DTA pusieron de manifiesto la presencia residual de surfactante en los sólidos de la serie ME, en especial en los que no fueron lavados, lo que retardó la cristalización del ZrO_2 . El surfactante se elimina calcinando en torno a 300-550°C. Las mayores superficies específicas (200-250 m²/g) corresponden a los sólidos calcinados en el intervalo 200-300°C. Los perfiles Raman de piridina adsorbida, mostraron la presencia de centros ácidos de Brønsted. Los mejores resultados catalíticos correspondieron a los sólidos calcinados en torno a 200°C. A esta temperatura, los sólidos son aún amorfos, presentando una gran cantidad de grupos hidroxilo superficiales que catalizan el proceso MPV. Además, la presencia residual de surfactante favorece la selectividad a alcohol furfúrico (Figura 1A). Esto podría ser debido al impedimento estérico de las moléculas de surfactante que rodean a las partículas de zirconio, lo cual favorecería, de algún modo, la interacción a través del grupo carbonilo (Figura 1B). Sin embargo, la cantidad de surfactante no debe ser excesiva, puesto que los sólidos de la serie ME lavados exhiben mejores resultados que los sin lavar.

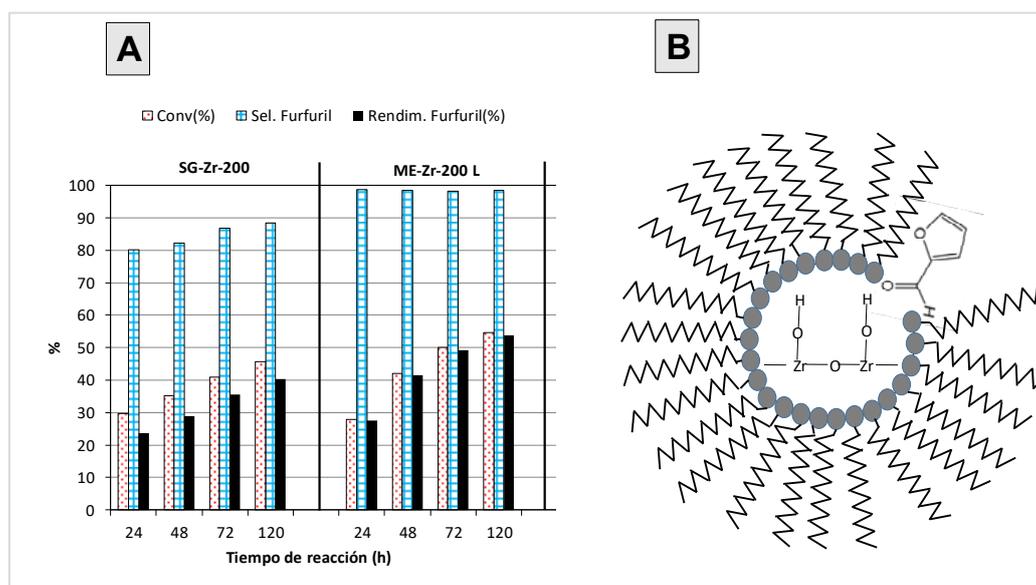


Figura 1. A) Resultados obtenidos en multireactor, con calefacción convencional. **B)** Interacción propuesta entre el grupo carbonilo del furfural y las micelas para explicar la alta selectividad a alcohol furfúrico observada.

4. Conclusiones

Los geles de circonio calcinados en torno a 200°C presentan un buen número de grupos hidroxilo superficiales y una alta superficie específica para catalizar la reducción MPV de furfural a alcohol furfúrico. En los sistemas obtenidos por microemulsión, la presencia residual de surfactante favorece la interacción del furfural a través del grupo carbonilo, lo que conduce a mayores selectividades a alcohol furfúrico en comparación con los sólidos obtenidos por el proceso sol-gel.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación de la Fundación Ramón Areces.

Estudio estequiométrico de fosfuros de hierro en la hidroxigenación de fenol como molécula modelo presente en la biomasa pirolizada.

E. Rodríguez-Aguado^{a*}, A. Infantes-Molina^a, D. Ballesteros-Plata^a, J.F. Marco^b, E. Moretti^c, E. Rodríguez-Castellón^a

^aUniversidad de Málaga, Dpto. Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias. Campus Teatinos s/n, 29071 Málaga, España

^bInstituto de Química Física Rocasolano, CSIC, Madrid, España

^cDipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi, Università Ca' Foscari Venezia, INSTM Venice Research Unit, Mestre Venezia, Italia.

* aguado@uma.es

1. Introducción

El suministro adecuado y sostenible de energía es uno de los desafíos más importantes a los que se enfrenta la sociedad moderna. Por lo que se ha generado un incipiente interés hacia la biomasa como fuente energética, principalmente por ser renovable, por su precio y por ser una fuente rica en carbono. El tratamiento pirolítico de la biomasa posibilita la obtención de combustibles líquidos para el sector del transporte [1]. Sin embargo, el bio-oil derivado de la biomasa pirolizada presenta un alto contenido en oxígeno que ha de eliminarse para posibilitar su uso como combustible [2]. La hidroxigenación (HDO) se considera uno de los métodos más eficientes para la mejora de este bio-oil, mediante el empleo de catalizadores adecuados y temperaturas y presiones moderadas que sean aplicables a escala industrial [3]. Los fosfuros de metales de transición son fases activas prometedoras para este tipo de reacciones [4]. Si bien es necesario encontrar catalizadores que sean activos en este tipo de reacciones, también es necesario que las fases activas utilizadas sean abundantes y económicas. En este sentido, en esta comunicación se ha planteado el uso de hierro como parte de la fase activa en catalizadores de HDO, preparando una serie de catalizadores basados en fosfuros de hierro con distinta relación inicial P/Fe en la reacción de HDO de fenol, molécula presente en el bio-oil derivado de la biomasa pirolizada.

2. Experimental

Los catalizadores de fosfuro de hierro soportados sobre sílice (relaciones molares P/Fe (0.5, 1, 2 y 3)) y una cantidad fija de Fe (15% en peso) se prepararon siguiendo el método de impregnación a humedad incipiente. El objeto del estudio es evaluar la influencia de la relación P/Fe en las propiedades texturales, estructurales y ácidas de los mismos, así como en el comportamiento catalítico en la reacción de HDO de fenol (1% en peso de octano) bajo una presión de 1.5 y 3 MPa. Los catalizadores se han caracterizado mediante difracción de rayos X (DRX), adsorción-desorción de N₂ a -196°C, desorción termoprogramada de amoníaco e hidrógeno (DTP-NH₃ y DTP-H₂), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y espectroscopía Mosbauer.

3. Resultados y discusión

Los resultados de adsorción-desorción de N₂ muestran que la fase activa se encuentra considerablemente dispersa sobre la superficie del soporte, sufriendo una leve disminución con el aumento del contenido en P

debido a un bloqueo de la porosidad superficial asociado al exceso del mismo [5]. Mediante DRX se ha identificado la presencia de la fase Fe_2P en los catalizadores $\text{P}/\text{Fe}=0.5$ y $\text{P}/\text{Fe}=1$, desapareciendo con el aumento de P en los catalizadores $\text{P}/\text{Fe}=2$ y $\text{P}/\text{Fe}=3$, donde se han identificado las fases FeP y FeP_2 en el último caso. Los resultados de DTP- NH_3 muestran un notable aumento de la acidez tipo Brönsted a mayor contenido en P, asociado a la mayor exposición superficial de los grupos P-OH, a su vez corroborado por XPS.

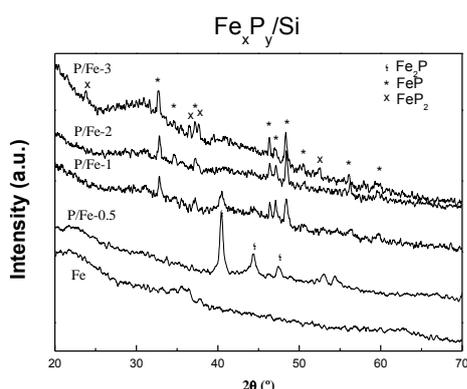


Figura 1. Difractograma de rayos X de los catalizadores reducidos.

Nombre catalizador	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	CO ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	Acidity ($\mu\text{molNH}_3 \cdot \text{g}^{-1}$)
Fe/SiO ₂	172	22	132
P/Fe=0.5	98	5	148
P/Fe=1	112	12	234
P/Fe=2	93	7	326
P/Fe=3	77	5	515

Tabla 1. Valores de superficie específica, quimisorción de CO y acidez total (100-500°C)

El test catalítico reflejó que la capacidad de eliminación de oxígeno sigue la tendencia $\text{P}/\text{Fe}=1 > \text{P}/\text{Fe}=2 > \text{P}/\text{Fe}=3 > \text{P}/\text{Fe}=0.5$, obteniéndose ciclohexeno y ciclohexano como productos mayoritarios.

4. Conclusiones

Los catalizadores $\text{Fe}_x\text{P}_y/\text{SiO}_2$ han exhibido una notable respuesta catalítica en la reacción de HDO de fenol que puede asociarse a la estequiometría del fosforo formado. Así pues, los catalizadores que presentan una fase rica en fósforo, FeP , muestran mejores resultados catalíticos. Se ha evidenciado que el catalizador más activo, $\text{P}/\text{Fe}=1$, muestra la coexistencia de las fases Fe_2P y FeP ; lo que conduce a una mayor exposición de hierro en la superficie y mejor dispersión de la fase activa. El estudio comparativo a 1.5 y 3 MPa refleja la notable dependencia de la presión en los resultados catalíticos. Todos los catalizadores reaccionan vía hidrogenación del anillo aromático seguida de la deshidratación de ciclohexanol para formar ciclohexeno, ciclohexano y minoritariamente, ciclohexanol.

Referencias

- [1] D.M. Alonso, J. Q. Bond, J.A. Dumesic, Green Chem. 12 (2010)1493
- [2] Q. Bu, H. Lei, A. H. Zacher, L. Wang, S. Ren, J. Liang, Y. Wei, Y. Liu, J. Tang, Q. Zhang, R. Ruan, Bioresource Technol. 124 (2012) 470-477
- [3] I. Graça, J.M. Lopes, H.S. Cerqueira, M.F. Ribeiro, Ind Eng Chem Res. 52 (2013) 275-287.
- [4] P.Bui, J.A. Cecilia, S.T. Oyama, A. Takagaki, A. Infantes-Molina, H.Zhao, D.Li, E. Rodriguez-Castellon, A.Jimenez-Lopez, J Catal. 294 (2012) 184-198
- [5] J.A. Cecilia, A. Infantes-Molina, E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez, J Hazard Mater. 260 (2013) 167-175.

Deactivation of Molybdenum Carbide Catalyst in the Hydrodeoxygenation (HDO) of Phenol by the Presence of Water.

Ángel Morales García,^{a,b,*} Pengbo Lyu,^b Jan Engelhardt,^c Ferdi Schüth,^c Petr Nachtigall^b

^aDepartament de Ciència de Materials i Química Física & Institut de Química Teòrica i Computacional (IQTCUB), Universitat de Barcelona, c/ Martí i Franquès 1, ES-08028, Barcelona, Spain.

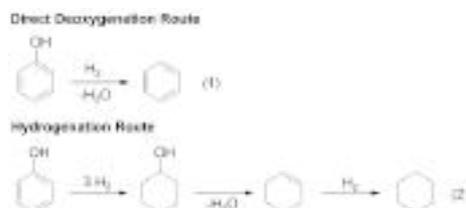
^bDepartment of Physical and Macromolecular Chemistry, Charles University in Prague, Hlavova 2030, CZ-12840, Prague, Czech Republic.

^cMax-Planck-Institute für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470, Mülheim, Germany

*Corresponding author: angel.morales@ub.edu

1. Introduction

The depletion of oil and increasing CO₂ emissions require sustainable approaches to produce liquid fuels from biomass.^{1a} Fast pyrolysis is a promising process for the conversion of lignocellulosic biomass into liquid bio-oils, which have a low heating value due to high oxygen and water contents and require further upgrading. One strategy for deoxygenating the pyrolysis oil is the hydrodeoxygenation (HDO) process,^{1b} which can proceed via direct deoxygenation (DDO) or hydrogenation (HYD) routes. In contrast to DDO, HYD involves the hydrogenation of carbon double bonds.



In this study, the HDO reaction of phenol over molybdenum carbide catalyst and the effect of water on the catalyst activity were investigated by using first-principles calculations.

2. Computational details

First-principles calculations were performed using the density functional theory (DFT) formalism as implemented in the Vienna *ab initio* simulation (VASP) package.^{2a} Several Mo₂C surfaces were investigated to identify the most stable by means of *ab initio* thermodynamics approach.^{2b} To evaluate the transition paths the climbing image nudged elastic band method^{2c} (CI-NEB) was employed using five intermediate images. The calculations discussed in this presentation are in nice consistency with experimental evidences.

3. Results and discussion

The mixed surface with Mo and C atoms exposed along (110) direction was considered the most stable energetically. HDO reaction requires hydrogen pressures of 30 bar and temperatures around 300-350 °C. At this condition, the C top sites were fully covered on the (110)-Mo/C surface (Figure 1).

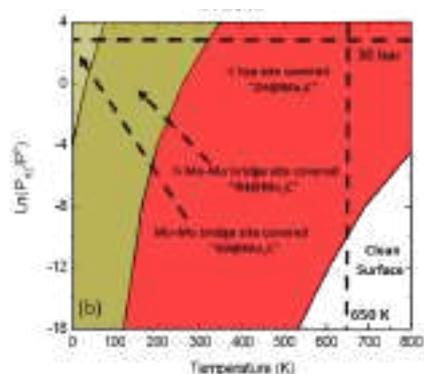


Figure 1. Equilibrium phase diagram of surface H coverage as a function of temperature and H₂ partial pressure.

The DDO route was energetically preferable with an activation barrier of 1.2 eV. The conversion to benzene proceeds in a single reaction step, breaking PhOH C-O bond and surfaces C-H bonds and forming simultaneously benzene C-H and surface Mo-OH. On the other hand, the reaction path for the HYD mechanism has an overall reaction barrier more than 1 eV higher than found for the DDO route. The HYD route consists of three steps: (i) change of the PhOH adsorption complex orientation from a stand-up to a flat arrangement, (ii) hydrogenation of C1 carbon and finally (iii) hydrogenation of the C atom in *ortho* position (Figure 2). For lower water partial pressure the PhOH is bound directly to the Mo atom and the DDO reaction takes place. At increased water partial pressure, however the PhOH molecule is no longer in a direct interaction with surface Mo atoms. Instead its interaction with the surface is mediated by water molecules bound to the surface. Therefore, the DDO route cannot be catalyzed by the surface for such adsorption complexes and the catalyst is reversibly deactivated.

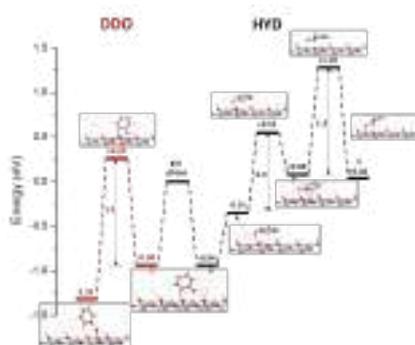


Figure 2. Reaction energy profiles of phenol DDO and HYD reactions over the Mo₂C@2H surface.

4. Conclusions

Catalytic mechanisms of phenol HDO over Mo₂C and the effect of water on the catalyst were investigated by a combined experimental and computational investigation. Calculated reaction profiles showed that DDO is a favorable route, consistently with the experimentally observed high benzene selectivity (85 %).

References

1. (a) G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, Chem. Rev. 106 (2006) 4044-4098. (b) E. Furimsky, Catal. Rev. 25 (2006) 421-458.
2. (a) G. Kresse, J. Furthmüller, Comput. Mater. Sci. 6 (1996) 15-50. (b) K. Reuter, M. Scheffler, Phys. Rev. B 68 (2001) 035406. (c) G. Henkelman, B.P. Uberuaga, H. Jonsson, J. Chem. Phys. 113 (2000) 9901-9904.

Cinética de hidrogenación de ciclohexeno en fase líquida usando catalizadores de Pd-Al/Carbón biomórfico

F. Cazaña^a, N. Latorre^a, E. Romeo^a, C. Royo^a, M.A. Centeno^b, A. Monzón^{a,*}

^a Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Instituto de Nanociencia de Aragón, Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España

^b Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro mixto Universidad de Sevilla-CSIC, Sevilla, España

*amonzon@unizar.es

1. Introducción

La hidrogenación de ciclohexeno (CE) en fase líquida es una reacción que ha sido utilizada para el estudio del mecanismo de hidrogenación de cicloalquenos^{1,2}. Este mecanismo incluye las etapas de adsorción del CE y del H₂, la hidrogenación en dos etapas del doble enlace C=C y la desorción del alcano formado. Sin embargo, todavía existe controversia en algunos puntos clave del mecanismo como son: i) el carácter competitivo o no-competitivo de la adsorción del CE y del H₂; ii) el número y tipo de centros metálicos involucrados en la adsorción de CE; y iii) la etapa controlante de hidrogenación del doble enlace^{1,3}. Estas alternativas se han planteado para explicar, entre otros aspectos, los diferentes órdenes cinéticos para el CE y el H₂ obtenidos en distintos estudios^{1,2}. Con objeto de elucidar estas cuestiones, se ha llevado a cabo un estudio cinético en un reactor discontinuo acoplado con sonda Raman para el seguimiento “in-situ” de la actividad de un catalizador de Pd-Al/Carbón biomórfico (CB).

2. Experimental

El catalizador Pd(6%)-Al(7%)/CB se preparó mediante descomposición térmica en atmosfera reductora de celulosa impregnada con las sales precursoras de Pd y Al⁴. Las condiciones de operación fueron: T_{reacción}: 75-125 °C, p_{H₂}: 10-40 bar, C_{CE0}: 0,5-1,5 M, disolvente: decalina.

3. Resultados y discusión

Los resultados de C_{CE} vs. tiempo, e.g. Figura 1, han sido analizados mediante modelos de tipo Langmuir-Hinshelwood derivados a partir de los diferentes mecanismos propuestos. Estos modelos incluyen también la comparación entre la hipótesis de equilibrio para las etapas no controlantes, frente a la hipótesis del estado pseudo-estacionario para la concentración de la especie intermedia hemi-hidrogenada (CEH*). Todas las consideraciones anteriores dan lugar a 16 modelos cinéticos, que han sido discriminados usando tanto criterios termodinámicos, como estadísticos.

Mediante el método integral de análisis de datos, y utilizando la técnica de regresión no-lineal

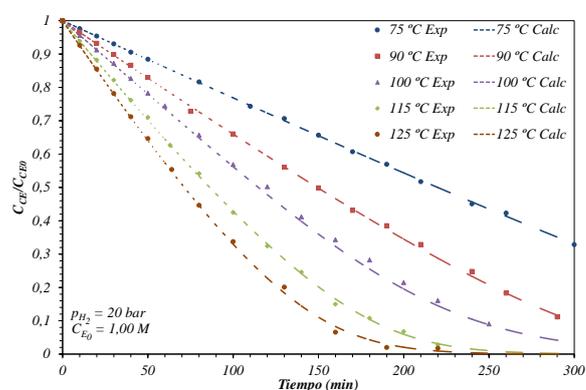


Figura 1. Efecto de la temperatura de reacción en la hidrogenación de CE.

multivariable se han calculado, para todos los modelos desarrollados, los parámetros cinéticos intrínsecos: factor pre-exponencial, energía de activación y los calores y entropías de adsorción de las especies adsorbidas en la superficie de las nanopartículas de Pd. En la Tabla 1 se presentan los valores de los parámetros del modelo más satisfactorio, el cual viene dado por la siguiente expresión:

$$(-r_{CE}) = \frac{kK_{CE}^* \cdot K_{H_2}^s \cdot C_{CE} \cdot P_{H_2}}{(1 + K_{CE}^* C_{CE})(1 + \sqrt{K_{H_2}^s P_{H_2}})}$$

Tabla 1. Valores de los parámetros del modelo cinético.

Parámetro	Valor	Error Estand.
k_{m_0} (mol/g s)	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$8,8 \cdot 10^{-7}$
E_A (kJ/mol)	53,75	0,43
K_{CE_m} (L/mol)	7,25	0,17
$Q_{ads,CE}$ (kJ/mol)	24,10	2,25
$\Delta S_{ads,CE}^0$ (J/mol K)	-46,17	1,08
$\Delta G_{ads,CE}^0$ (J/mol)	-6143	---
K_{H_2m} (bar ⁻¹)	41,09	0,38
Q_{ads,H_2} (kJ/mol)	46,79	0,86
$\Delta S_{ads,H_2}^0$ (J/mol K)	-94,54	0,87
$\Delta G_{ads,H_2}^0$ (J/mol)	-11523	---

Este modelo considera que el CE y el H₂ se adsorben sobre diferentes tipos de centros activos metálicos. Así, el CE se adsorbe en los centros “top” del Pd, y el H₂ sobre centros con un elevado grado de coordinación, más internos, denominados centros “hollow”⁵. Por otra parte, la etapa controlante es la adición del segundo hidrógeno a la especie hemi-hidrogenada (CEH*), encontrándose el resto de etapas en equilibrio. Los valores de los errores estándar de parámetros mostrados en la Tabla 1 indican que la calidad del ajuste es excelente, pero más interesante aun es que se cumplen todas las restricciones termodinámicas exigibles⁵. Por otra parte, a partir de estos valores se pueden estimar los órdenes cinéticos aparentes del CE y del H₂, y como estos órdenes aparentes varían con las condiciones de operación, explicando así la disparidad de valores encontrados en la bibliografía^{1,2}. Por último y para tratar de validar el modelo propuesto, se están haciendo cálculo teóricos mediante técnicas DFT que permitan estimar de forma independiente los calores y entropías de adsorción involucrados.

4. Conclusiones

A partir del ajuste y discriminación de los modelos mecanicistas desarrollados se concluye que la hidrogenación de ciclohexeno en fase líquida sobre el catalizador de Pd-Al/CB ocurre en dos tipos diferentes de centros metálicos: centros “top” para la adsorción de CE, y centros “hollow” para la adsorción de H₂. Tras la adsorción, la etapa controlante es la reacción de adición del segundo átomo de hidrógeno a la especie hemi-hidrogenada (CEH*).

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo recibido por parte del MINECO (Madrid, España)-FEDER, Proyecto ENE2013-47880-C3-1-R.

Referencias

1. E. Gonzo, M. Boudart, J. Catal. 52 (1978) 462-471.
2. B. Lee, Y. Inoue, I. Yasumori, Bull. Chem. Soc. Jpn. 54 (1981) 13-19.
3. R. Burwell, Acc. Chem. Res. 2 (1969) 289-&.
4. F. Cazana, M.T. Jimare, E. Romeo, V. Sebastian, S. Irusta, N. Latorre, C. Royo, A. Monzon, Catal. Today 249 (2015) 127-136.
5. M.A. Vannice, Kinetics of Catalytic Reactions, Springer, New York, 2005.

Hidrodesoxigenación catalítica (HDO) de guayacol sobre Ni₂P soportado en zeolitas

Santiago Gutiérrez-Rubio^{a*}, Inés Moreno^{a,b}, Antonio Berenguer^a, Jan Prech^c, Cristina Ochoa-Hernández^{c,d}, Jiri Cejka^c, Patricia Pizarro^{a,b}, Juan M. Coronado^a, David P. Serrano^{a,b}

^a Unidad de Procesos Termoquímicos, IMDEA Energía, Móstoles, España.

^b Grupo de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Rey Juan Carlos, Móstoles, España.

^c J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Praga, República Checa

^d Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr, Alemania.

*Santiago.gutierrez@imdea.org

1. Introducción

La pirólisis rápida es una de las tecnologías más prometedoras para la producción de biocombustibles. Sin embargo, los bio-aceites obtenidos por este proceso poseen una elevada acidez, viscosidad y un bajo poder calorífico debido a la presencia de una gran proporción de compuestos oxigenados (ácidos, aldehídos, derivados fenólicos,...), lo que limita su utilización directa como biocombustibles [1]. Actualmente, la eliminación de oxígeno mediante hidrodesoxigenación catalítica (HDO) se considera la vía más eficaz para mejorar dichos bio-aceites, con el fin de conseguir composiciones y propiedades análogas a las de los combustibles convencionales. Mediante este proceso, el oxígeno se elimina en forma de agua utilizando presiones elevadas de H₂, temperaturas moderadas y un catalizador heterogéneo [2]. En este contexto, los fosfuros de metales de transición han proporcionado resultados prometedores en reacciones de HDO. Este trabajo se centra en el estudio del comportamiento catalítico de HDO de diferentes catalizadores bifuncionales basados en Ni₂P soportado sobre diferentes materiales zeolíticos, incluyendo una zeolita laminar (L-ZSM-5), un material pilareado (P-ZSM-5), dos zeolitas con porosidad jerarquizada (h-ZSM-5 y h-Beta) y una zeolita MCM-22. Este tipo de soportes se seleccionaron, además de por su acidez, por poseer elevadas superficies externas que pudieran mejorar la dispersión de la fase activa y reducir los posibles problemas difusionales derivados del tratamiento de moléculas de gran tamaño como serían las presentes en los bio-aceites de pirólisis.

2. Experimental

La fase activa se depositó sobre los soportes zeolíticos mediante impregnación húmeda utilizando como precursores (NH₄)₂HPO₄ y N₂NiO₆, en una relación molar Ni/P = 1 y con una carga nominal de un 10 % en peso. Posteriormente, se calcinaron a 500 °C y se redujeron a 650 °C en flujo de H₂. Los materiales resultantes se caracterizaron por fisorción de Ar, DRX, ICP-OES, TPR-H₂, TPD-NH₃ y TEM. Las reacciones catalíticas se llevaron a cabo utilizando guayacol como compuesto modelo representativo de un bio-aceite típico de pirólisis en un reactor discontinuo autoclave a 40 bar de H₂ puro y 260 °C.

3. Resultados y discusión

Los difractogramas de rayos X realizados a alto ángulo indicaron que todos los soportes zeolíticos conservan un alto grado de cristalinidad tras la impregnación de la fase activa. Del mismo modo, se detectaron señales de difracción correspondientes a la fase de fosfuro de níquel rica en metal (Ni₂P), confirmando la formación efectiva de esta fase. Asimismo, la cantidad de fase metálica incorporada fue, en todos los casos similar a la

introducida en la impregnación. Los catalizadores soportados mostraron propiedades texturales inferiores a las zeolitas de partida, lo que se atribuyó a un bloqueo parcial de los poros, particularmente mesoporos, debido a la formación de las partículas de Ni₂P (Tabla 1). Los soportes empleados se sintetizaron utilizando relaciones Si/Al molares comprendidas entre 30-41, presentando valores de acidez similares. Sin embargo, tras el proceso de impregnación, la acidez total de los materiales aumentó debido a la generación de un nuevo tipo de centros ácidos de fortaleza moderada, atribuidos a la presencia tanto de partículas de fosforo de níquel como a especies de fósforo no reaccionadas (Tabla 1). El tamaño de partícula calculado mediante análisis de imágenes TEM muestra tendencias diferenciadas, con partículas de un mayor tamaño para las zeolitas de porosidad jerarquizada (12-13 nm) que para las de estructura laminar (7 nm).

En cuanto a la actividad de HDO (Figura 1), se observa como todos los materiales presentaron una elevada conversión, obteniendo en todos ellos valores superiores al 60 % y valores de eficiencia de HDO superiores al 85 %. Además, los materiales con estructura MFI mostraron mayores conversiones de guayacol y valores de eficiencia de HDO y HDA que los materiales con estructura BEA y MWW, siendo ciclohexano el producto mayoritario, y producido, principalmente, por la vía de reacción:

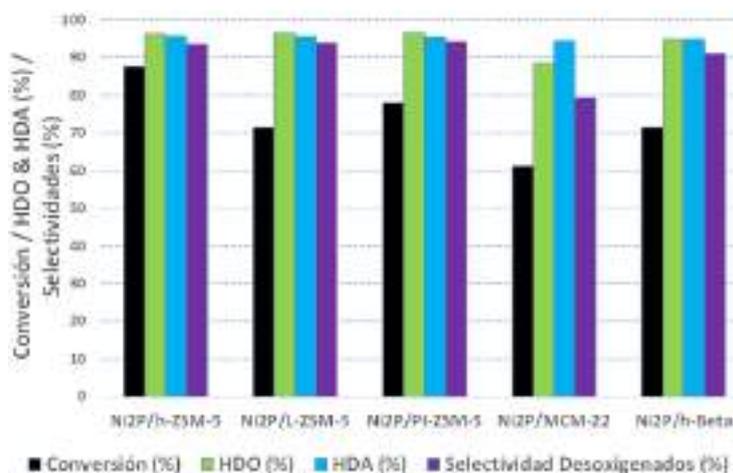


Figura 1. Conversión, HDO, HDA y selectividad a compuestos desoxigenados.

Tabla 1. Superficie BET y TPD-NH₃

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	Acidez (mmol NH ₃ /g)
h-ZSM-5	656	0.18
Ni ₂ P/h-ZSM-5	395	0.23
L-ZSM-5	421	0.18
Ni ₂ P/L-ZSM-5	321	0.14
PI-ZSM-5	538	0.15
Ni ₂ P/PI-ZSM-5	415	0.17
MCM-22	367	0.13
Ni ₂ P/MCM-22	240	0.14
h-Beta	467	0.16
Ni ₂ P/h-Beta	294	0.20

4. Conclusiones

La impregnación húmeda de fosfuros de níquel sobre zeolitas permite mantener la cristalinidad de las mismas, pero en detrimento de sus propiedades texturales. La estructura zeolítica MFI favorece la desoxigenación de compuestos fenólicos frente a otras estructuras como BEA o MWW. Los resultados más prometedores fueron los obtenidos sobre el catalizador Ni₂P/h-ZSM-5, que presentó los mejores valores de conversión de guayacol y %HDO, siendo éstos de un 87,5 y un 95 %, respectivamente.

Referencias

1. G. W. Huber, S. Iborra and A. Corma, Chem. Rev, 106 (2006), 4044–98.
2. A. Berenguer, T. M. Sankaranarayanan, G. Gomez, I. Moreno, J. M. Coronado, P. Pizarro and D. P. Serrano, Green Chem, 18 (2016), 1938-1951.

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

CATALIZADORES MACROPOROSOS NO SOPORTADOS DE ESTRONCIO Y TITANIO ALTAMENTE EFECTIVOS PARA EL ALMACENAMIENTO Y REDUCCIÓN DE NO_x

V. Alcalde Santiago^a, A. Davó Quiñonero^a, I. Such Basañez^b, D. Lozano Castelló^a, A. Bueno López^{a,*}

^a Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Alicante, Alicante, España.

^b Servicios Técnicos de Investigación, Universidad de Alicante, Alicante, España.

*agus@ua.es

1. Introducción

Los titanatos de estroncio son óxidos mixtos con diversas aplicaciones, entre ellas el almacenamiento y posterior reducción de NO_x¹ (NSR, *NO_x Storage and Reduction*) y la aceleración de la combustión de carbonilla². Sin embargo, estos materiales presentan una baja área superficial debido a las elevadas temperaturas alcanzadas durante la síntesis. No obstante, se ha reportado que los titanatos de estroncio dopados con cobre almacenan más NO_x que los catalizadores con metales nobles cuando se comparan por unidad de área y no por gramo de catalizador¹. En los catalizadores NSR, las fases activas habitualmente son Pt y un compuesto de bario depositados en un soporte de alúmina para mejorar la dispersión, lo que diluye dichas fases activas. El objetivo de este trabajo es utilizar un sólido plantilla consistente en esferas de tamaño controlado de polimetilmetacrilato (cristal coloidal de PMMA) para preparar titanatos de estroncio con una estructura macroporosa que evite la necesidad de soportarlos en alúmina y probar su comportamiento catalítico para eliminar NO_x mediante ciclos NSR. De este modo se pretende demostrar que la estructura macroporosa permite la utilización de las fases activas sin necesidad de diluirlas en un soporte inerte.

2. Experimental

Se han preparado y probado tres catalizadores, denominados como SrTi-macro, SrTiCu-macro y SrTi-ref. Los catalizadores SrTi-macro y SrTi-ref poseen la misma composición, pero el primero se sintetizó mediante infiltración de los precursores en un cristal coloidal de PMMA, que se eliminó mediante combustión controlada, mientras que el segundo se preparó sometiendo a la misma mezcla de precursores a un tratamiento térmico similar. El catalizador SrTiCu-macro es similar a SrTi-macro, pero con un dopado de 2% de cobre dentro de la estructura.

3. Resultados y discusión

El catalizador preparado mediante infiltración (Figura 1(b)) presenta una morfología opuesta a la plantilla de PMMA (Figura 1(a)) mientras que el catalizador de referencia (Figura 1(c)) muestra una aglomeración de partículas grandes, demostrando que la ruta de síntesis afecta significativamente a la estructura del material. Los catalizadores preparados mediante infiltración poseen una porosidad en el rango de los macroporos (Figura 1(d)), con poca meso y microporosidad. Todos los catalizadores quimisorben NO_x (Figura 2) por encima de 300°C hasta una temperatura concreta, que varía según la composición y morfología del catalizador, a la que se descomponen. Las cantidades de NO_x quimisorbidas por estos catalizadores y otros estudiados en la bibliografía se incluyen en la Tabla 1, cada uno a su temperatura de máxima quimisorción. El catalizador SrTiCu-macro es el que más NO_x quimisorbe, superando incluso a catalizadores de referencia

con metales nobles en su composición. De la Figura 3 se deduce que con SrTiCu-macro se pueden realizar ciclos NSR, llegando a una situación de equilibrio entre NO_x quimisorbidos y reducidos selectivamente a N₂ al inyectar pequeñas cantidades de reductor cada dos minutos.

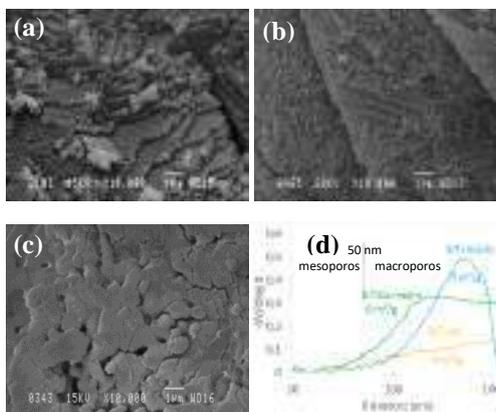


Figura 1. Imágenes de SEM de (a) esferas monodispersas de PMMA empaquetadas en planos regulares formando el cristal coloidal plantilla PMMA, (b) SrTi-macro, (c) SrTi-ref y (d) distribución de tamaño de poro determinada mediante porosimetría de mercurio.

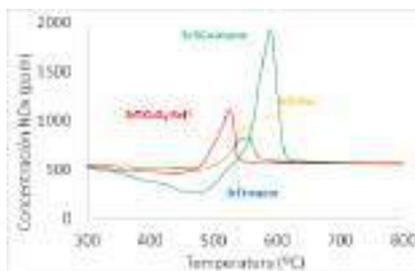


Figura 2. Perfiles NO_x obtenidos de reacciones a temperatura programada realizados con una mezcla gaseosa de 500 ppm de NO_x + 5% O₂. Con fines comparativos se ha añadido el catalizador denominado como SrTiCuO₃-Ref¹, que es uno de los mejores titanatos de estroncio que se ha probado para el almacenamiento de NO_x.

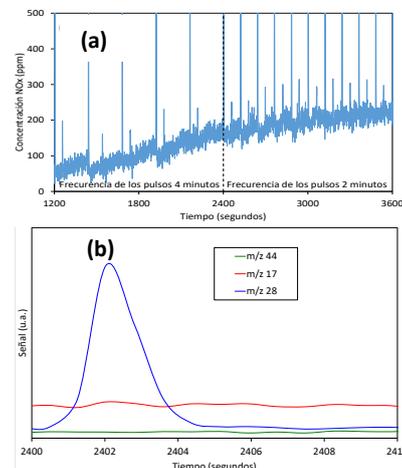


Figura 3. Concentración de NO_x durante los ensayos de quimisorción de NO_x a 450°C en SrTiCu-macro. (a) ensayos con pulsos de H₂. (b) Análisis de los posibles productos de la reducción de NO_x (m/z 28 N₂, m/z 44 N₂O y m/z 17 NH₃).

Tabla 1. Cantidad de NO_x almacenada en una selección de catalizadores.

Catalizador	NO _x almacenado (μmol NO _x almacenado/g catalizador)	T ^a (°C)	Referencia
SrTiCu-Macro	1500	450	Esta investigación
5%Cu/(BaO/BaCO ₃)	1204	400	A. Bueno-López et al. <i>Appl. Catal. B</i> 2016 , <i>198</i> , 189–199
0,24%Pt-8%Mn-20%K/Al ₂ O ₃ -CeO ₂	980	400	T. Lesage et al. <i>Appl. Catal. B</i> 2007 , <i>72</i> , 166–177
0,8%Pt-23%Ba/Al ₂ O ₃	800	350	L. Castoldi et al. <i>Catal. Today</i> 2004 , <i>96</i> , 43–52
1%Pt-10%Ba/Al ₂ O ₃	714	400	Z. Liu et al. <i>J. Catal.</i> , 2004 , <i>224</i> , 18–27
1%Pt-20%Ba/Al ₂ O ₃	581	300	L. Lietti et al. <i>J. Catal.</i> 2001 , <i>204</i> , 175–191
Pt-Ru/Ba/Al ₂ O ₃ -Ce _{0,33} Zr _{0,67} O ₂	446	300	Z. Chen et al. <i>J. Molec. Catal. A</i> 2015 , <i>396</i> , 8–14
SrTi(Cu)O ₃	244	300	F.E. López-Suárez et al. <i>Appl. Catal. B</i> 2011 , <i>104</i> , 261-267 A. Bueno-López et al. <i>Appl. Catal. B</i> 2009 , <i>93</i> , 82–89
5%Cu/CeO ₂	168	400	A. Bueno-López et al. <i>Appl. Catal. B</i> 2016 , <i>198</i> , 189–199

4. Conclusiones

Se ha sintetizado un catalizador macroporoso no soportado de estroncio y titanio con una elevada capacidad de quimisorber NO_x, siendo muy prometedor para la eliminación de NO_x empleando la tecnología NSR ya que quimisorbe una cantidad de NO_x superior a otros catalizadores con metales nobles y los NO_x almacenados se pueden reducir selectivamente a N₂. Este nuevo concepto de catalizador macroporoso sin soportes es susceptible de ser empleado en otras reacciones para evitar el efecto de dilución al soportar los catalizadores.

Referencias

- F.E. López-Suárez, M.J. Illán-Gómez, A. Bueno-López, J.A. Anderson, *Appl. Catal. B* **104** (2011) 261-267.
- F.E. López-Suárez, S. Parres-Esclapez, A. Bueno-López, M.J. Illán-Gómez, B. Ura, J. Trawczynski, *Appl. Catal. B* **93** (2009) 82–89.

Catalizadores $\text{Ba}_{0.9}\text{A}_{0.1}\text{Ti}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ (A= Sr, Ca, Mg) para el almacenamiento de NOx: estabilidad y resistencia al envenenamiento por SO_2 .

Vicente Albaladejo-Fuentes^a, María-Salvadora Sánchez-Adsuar^a, María-José Illán-Gómez^{a,*}

^a *Materiales Carbonosos y Medio Ambiente, Dpto. Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Alicante, España*

**illan@ua.es*

1. Introducción

Para el control de las emisiones de NOx procedentes de motores SIDI (Spark Ignition Direct Injection) la tecnología NSR (NOx Storage and Reduction) acoplada a un sistema TWC (Three Way Catalyst) ha presentado resultados interesantes. La tecnología NSR funciona cíclicamente: los NOx son adsorbidos en la superficie de un catalizador y, seguidamente, son reducidos a N_2 con la introducción periódica de un agente reductor en la corriente de gases.¹ Sin embargo, la implantación de estos sistemas requiere mejorar algunas prestaciones del catalizador como el aumento de la capacidad de adsorción a elevadas temperaturas y, la resistencia al envenenamiento por adsorción de SO_2 .^{2,3}

En este trabajo se analiza el efecto que tiene la sustitución parcial de bario en un catalizador $\text{BaTi}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ por estroncio, calcio o magnesio en la capacidad de adsorción de NOx y en la resistencia a los SOx.

2. Experimental

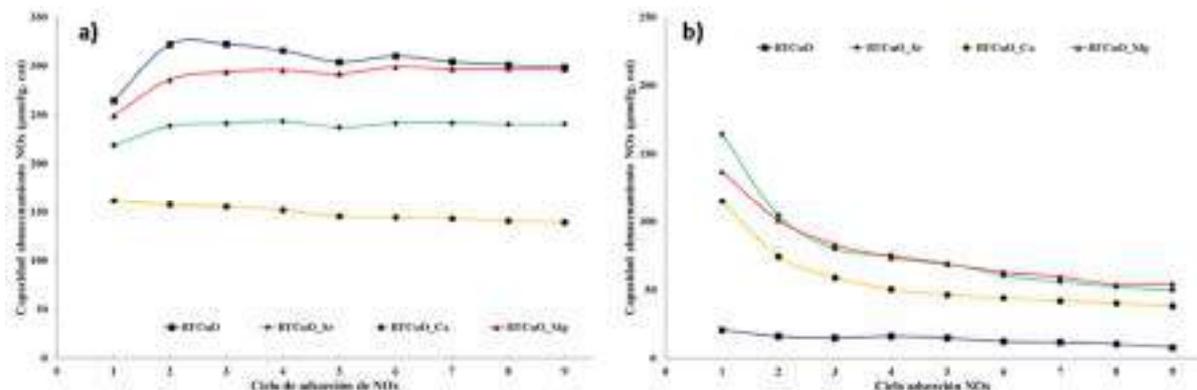
Los catalizadores $\text{Ba}_{0.9}\text{A}_{0.1}\text{Ti}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ (A = Sr, Ca, Mg, nombrados como BTCuO_Sr, BTCuO_Ca y BTCuO_Mg, respectivamente) se sintetizaron utilizando el método sol-gel de Pechini adaptado al medio acuoso⁴. La caracterización de los catalizadores se realizó utilizando ICP-OES, difracción de Rayos X (XRD), XPS y Reducción a Temperatura programada con Hidrógeno (TPR- H_2).

Para determinar la capacidad de almacenamiento se realizaron experimentos cíclicos de almacenamiento y reducción a 400°C utilizando las siguientes condiciones: i) para la etapa de almacenamiento, una atmósfera de 500 ppm de NOx + 5% de O_2 en N_2 durante 5 minutos o bien, 500 ppm NO + 100 ppm SO_2 + 5% O_2 en N_2 , en los experimentos de resistencia a SOx y ii) para la regeneración, 10% de H_2 en N_2 durante 3 min.

3. Resultados y discusión

Los resultados de ICP-OES confirman la incorporación de la cantidad requerida de los cationes A y Cu. Los difractogramas de Rayos X revelan que la fase BaTiO_3 es la mayoritaria para los catalizadores BaTiCuO , BaTiCuO_Sr y BaTiCuO_Mg , mientras que para el catalizador BaTiCuO_Ca , se observan otras fases de calcio. El análisis de la transición O1s revela que los catalizadores $\text{Ba}_{0.9}\text{A}_{0.1}\text{Ti}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ presentan una mayor cantidad de defectos de oxígeno en la estructura que el catalizador BTCuO debido a la sustitución parcial del catión A. Además, la relación $\text{Cu}/(\text{Ba}+\text{Ti}+\text{A}+\text{Cu})$ obtenida de los datos de XPS (que indica que el cobre se ha incorporado parcialmente a la estructura cuando es inferior al valor nominal⁴) sigue el orden $\text{BTCuO} \approx \text{BTCuO}_\text{Ca} < \text{BTCuO}_\text{Mg} < \text{BTCuO}_\text{Sr}$, lo que sugiere que la sustitución parcial de bario por magnesio y estroncio provoca la segregación del cobre desde el interior de la red hasta la superficie del catalizador.

Figura 1. Capacidad de almacenamiento de los catalizadores $Ba_{0.9}A_{0.1}Ti_{0.8}Cu_{0.2}O_3$ a) en atmósfera de 500 ppm NO + 5% O₂ en N₂ y b) en atmósfera de 500 ppm NO + 100 ppm SO₂ + 5% O₂ en N₂



En la Figura 1 se muestra la capacidad de adsorción de NO_x de los catalizadores durante 9 ciclos consecutivos de adsorción-reducción. En ausencia de SO₂ (Figura 1a) todos los catalizadores presentan un comportamiento prácticamente estable, siendo los catalizadores BTCuO y BTCuO_Mg los que presentan la mayor capacidad de adsorción. En presencia de SO₂ (Figura 1b), la capacidad de almacenamiento de NO_x de todos los catalizadores se reduce notablemente, siendo el catalizador BTCuO el que presenta la mayor desactivación que, además, se produce desde el primer ciclo de adsorción. En cambio, para los catalizadores en los que bario es parcialmente sustituido, la reducción de la capacidad de adsorción es menor y mucho más lenta.

4. Conclusiones

De los resultados de caracterización y actividad catalítica se puede concluir que: i) es posible la sustitución parcial de bario por estroncio y magnesio, pero no por calcio, ii) la incorporación de estroncio y magnesio en la estructura de la perovskita implica la segregación de cobre desde el interior de la red hacia la superficie del catalizador, lo que genera un incremento de los defectos de oxígeno en la estructura, iii) todos los catalizadores presentan un comportamiento estable durante los ciclos consecutivos de adsorción-reducción de NO_x, siendo los catalizadores BTCuO y BTCuO_Mg los que presentan la mayor capacidad de almacenamiento, iv) en presencia de SO₂, todos los catalizadores pierden capacidad de adsorción pero la disminución es menor y más lenta para los catalizadores $Ba_{0.9}A_{0.1}Ti_{0.8}Cu_{0.2}O_3$ en los que bario es sustituido parcialmente, indicando una mejora de la resistencia al envenenamiento del catalizador por SO₂.

Agradecimientos. Los autores agradecen la financiación al MINECO (proyecto CTQ2015-64801-R), a la Unión Europea (Fondos FEDER) y a la Generalitat Valenciana (PROMETEOII/2014/10). Vicente Albaladejo-Fuentes agradece su ayuda predoctoral a la Universidad de Alicante.

Referencias

1. M. Bowker, Chem. Soc. Rev. 37 (2008) 2204–2211.
2. T.J. Toops, B.G. Bunting, K. Nguyen, A Catal. Today. 123 (2007) 285–292.
3. Y. Liu, M. Meng, X.G. Li, L.H. Guo, Y.Q. Zha, Chem. Eng. Res. Des. 86 (2008) 932–940.
4. V. Albaladejo-Fuentes, F.E. López-Suárez, M.S. Sánchez-Adsuar, M.J. Illán-Gómez, Appl. Catal. A Gen. 488 (2014) 189–199.

Escalado de un sistema catalítico híbrido para sistemas acoplados NSR-SCR

Marina Cortés-Reyes, Mónica García-Diéguez¹, Concepción Herrera, M. Ángeles Larrubia,

Luis J. Alemany*

Dpto. Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Málaga, España

¹ *Johnson Matthey. Lead Researcher. UK. *Autor principal: marinacr@uma.es; luijo@uma.es*

1. Introducción

Hoy en día el acoplamiento de las tecnologías NSR (Almacenamiento y Reducción de NO_x) y SCR (Reducción Catalítica Selectiva) se propone como una de las opciones más adecuadas para alcanzar emisión cero en los gases de salida de los vehículos con motorización diésel. De manera que, el slip de amoníaco que se produce en el lecho NSR sea eliminado en el catalizador SCR. En esta contribución, se aborda el comportamiento del sistema híbrido formado por el catalizador Pt-Ba-K mejorado y un material Cu-SAPO-34 activo tanto en forma de polvo como su escalado a conformación monolítica.

2. Experimental

Los catalizadores presentados han sido previamente optimizados y analizados en cada una de las tecnologías individualmente. La formulación del catalizador NSR consiste en 0.4Pt-3.5Ba-1.5K en términos de densidad atómica (át·nm⁻²) usando Al₂O₃ como soporte¹. El material 2Cu-SAPO-34 fue empleado como lecho SCR y preparado mediante síntesis hidrotermal mejorada, incluyendo todo el cobre en el interior de la estructura². La actividad catalítica del sistema acoplado fue analizada mediante experimentos realizados en reactor de lecho fijo al que se alimentan condiciones NSR, es decir, pulsos rectangulares de 1000ppm de NO + 3% de O₂ alternados con 2000ppm de H₂, tanto en Helio como en 1.5%H₂O+0.3%CO₂. Además, tanto la relación de tiempos entre cada una de las etapas como la concentración de H₂ fueron analizadas como variables de operación. El escalado a monolito de las formulaciones catalíticas fue realizado mediante impregnación de los monolitos de cordierita, suministrados por *Johnson Matthey* incorporando un 20% de alúmina, con las disoluciones precursoras previamente estabilizadas. Posteriormente, han sido caracterizados y analizados en las mismas condiciones de alimentación a baja velocidad espacial.

3. Resultados y discusión

Se realizaron experimentos en las condiciones más desfavorables para seleccionar la relación de volúmenes de trabajo, resultando lo más efectivo emplear razones 1:1. En la Tabla 1 se muestran los valores de conversión y selectividad a diferentes temperaturas obtenidos al emplear el sistema NSR y la combinación de catalizadores. El catalizador Pt-Ba-K empleado como lecho simple presenta alto rendimiento y bajas emisiones de amoníaco. Sin embargo, el acoplamiento de tecnologías siempre mejora el comportamiento, elimina por completo las emisiones de amoníaco y reduce la formación de N₂O, en las condiciones que se produce, por descomposición sobre la zeolita.

Los monolitos de estas formulaciones han sido preparados incorporando un 2% en peso de fase activa mediante impregnación y, aunque existen otros métodos de síntesis^{3,4}, de esta forma se ha empleado el mismo protocolo que en los catalizadores en forma de polvo.

Tabla 1. Valores de actividad obtenidos en condiciones NSR en presencia de H₂O +CO₂.

	NSR		NSR+SCR	
T (°C)	200	350	200	350
X _{NOx} (%)	83	86	84	92
S _{N2} (%)	90.5	100	100	100
S _{NH3} (%)	9.5	0	0	0

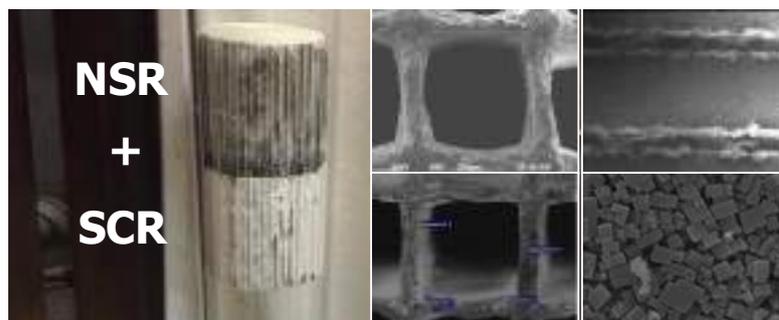


Figura 1. Sistema acoplado NSR-SCR a escala de laboratorio e imágenes SEM de las secciones axial y longitudinal.

La caracterización de los monolitos mediante SEM/XPS indica que las fases activas están bien dispersas, sin bloquear los canales, tal y como se observa en la Figura 1. Además, se midieron valores de composición similares a lo largo de toda la estructura, indicando que los metales se encuentran bien distribuidos a lo largo de la superficie y que la composición de la disolución de partida se mantuvo. La relación Pt⁰/Pt_{ox} media obtenida para el catalizador NSR a lo largo de los canales fue idéntica a la obtenida para los catalizadores en forma de polvo. Asimismo, se debe resaltar que la zeolita cristalizó en las paredes internas del monolito. Por lo tanto, se puede confirmar que los monolitos han sido preparados manteniendo las fases activas y las propiedades de los catalizadores en forma de polvo. Para estudiar la actividad catalítica en la eliminación de NO_x se realizaron experimentos con el mismo volumen de ambos monolitos y baja velocidad espacial (10³ h⁻¹) en el sistema que se observa en la Figura 1. El uso de velocidades espaciales bajas implica tiempos de saturación elevados, empleando 17 horas para alcanzar la saturación total a 350°C. En ningún caso se observa la producción de amoníaco ni N₂O y se obtienen valores de conversión entre el 70 y el 97% dependiendo del contenido de hidrógeno empleado en la regeneración.

4. Conclusiones

El sistema híbrido NSR-SCR con una relación de volúmenes 1:1 y una carga de fase activa de un 2% produce altos niveles de mineralización a nitrógeno sin *slip* de NH₃ ni N₂O en condiciones *quasi*-reales probadas en agua y CO₂, haciendo posible su uso en sistemas de post-tratamiento para obtener emisión cero en los vehículos.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Proyecto CTQ2103-47853R el soporte financiero

MCR agradece al Ministerio de Educación, Cultura y Deporte la concesión de la Beca FPU (FPU12/03826).

Referencias

1. M. Cortés-Reyes, M.C. Herrera, I.S. Pieta, M.A. Larrubia, L.J. Alemany, App. Catal. A: Gen. 523 (2016) 193-199.
2. M. Cortés-Reyes, E. Finocchio, C.Herrera, M.A.Larrubia, L.J. Alemany, G.Busca, Micro. And Meso. Mat. 241 (2017) 258-265.
3. Y. Zheng, Y. Liu, M.P. Harold, App. Catal. B: Env. 148-149 (2014) 311-321.
4. U. De La Torre, M. Urrutxua, B. Pereda-Ayo, J.R. González-Velasco, Catal. Today 273 (2016) 72-82.

Impacto del uso de biodiesel en la eficiencia de catalizadores de oxidación (DOCs)

Paola Anguita,^{a*} Jesús M. García-Vargas,^a Laurence Retailleau,^a Sonia Gil,^a Anne Giroir-Fendler^a

^aUniversité de Lyon, Lyon, F-69003, France, Université Claude Bernard Lyon 1, Villeurbanne, F-69622, CNRS, UMR 5256, IRCÉLYON, 2 avenue Albert Einstein, Villeurbanne, F-69622, France.

*Autor principal: paola.anguita@ircelyon.univ-lyon1.fr

1. Introducción

Con el fin de cumplir la normativa relativa a la contaminación medioambiental y la emisión de gases de efecto invernadero, tal y como Euro 6 y el protocolo de Kioto en relación a las emisiones de CO₂, se están desarrollando nuevas tecnologías de tratamiento de emisiones de gases. Estas emisiones pueden ser parcialmente reducidas mediante el uso de fuentes de energía renovables, como el biodiesel, que reduce las emisiones de CO₂¹. Al utilizar biodiesel, los catalizadores utilizados en el sistema catalítico de post-tratamiento de gases de vehículos pueden verse expuestos a grandes cantidades de venenos (Na, K, Ca y P) durante su vida útil, venenos procedentes de la síntesis en fase líquida del biodiesel y de los aceites lubricantes automovilísticos². Este estudio tiene por objeto la investigación en detalle del impacto de la utilización de biodiesel en la duración y/o eficiencia de los sistemas catalíticos existentes, poniendo especial atención a la desactivación por envenenamiento de los catalizadores de oxidación diesel (DOCs).

2. Experimental

Catalizadores PtPd/CeZr/La-Al₂O₃ fresco y envenenados con Na, K, Ca y P (añadidos por impregnación³), fueron sintetizados y caracterizados mediante diferentes técnicas: ICP, BET, DRX, TEM y TPD-NO. Todos los catalizadores fueron hidrotermalmente envejecidos durante 5h a 650°C. Los test catalíticos fueron llevados a cabo usando 50 mg de catalizador y la siguiente mezcla de reacción: [NO] ≈ 500 ppm, [CO] ≈ 300 ppm, [C₃H₆] ≈ 300 ppm, [CO₂] ≈ 5 vol.%, [O₂] ≈ 10 vol.%, [H₂O] ≈ 3.5 vol.% y He como balance (GHSV = 135000 h⁻¹). Las rampas de subida y bajada de temperatura fueron de 5°C min⁻¹ desde 80°C hasta 600°C. Se realizaron tres ciclos catalíticos con el fin de analizar la estabilidad del catalizador.

3. Resultados y discusión

La Tabla 1 muestra las propiedades fisicoquímicas y los resultados catalíticos obtenidos con los catalizadores fresco y envenenados. El análisis por adsorción/desorción de N₂ muestra que la superficie específica BET disminuye y el volumen total de poro aumenta tras la adición de las impurezas⁴, lo que podría estar relacionado con el segundo tratamiento hidrotermal tras la impregnación de Na, K y Ca. Por el contrario, en presencia de P, el volumen de poro total disminuye, pudiendo ser debido a un bloqueo parcial de los mesoporos de menor tamaño en su estructura, de acuerdo con la distribución de tamaño de poro obtenida (no mostrada). Mediante difracción de rayos X se determinó que la estructura cristalina no se ve modificada tras la adición de impurezas. En las imágenes TEM se puede observar una distribución homogénea de Na, K y Ca en la alúmina, lo que podría modificar sus sitios ácidos⁵. Por otro lado, partículas de Pd-Pt se encontraron dispersas en la superficie del óxido mixto de ceria-zirconia. Finalmente, un aumento del tamaño de las partículas de Pd-Pt y una capa de fósforo cubriendo la alúmina fueron detectados en el caso del catalizador con impurezas de P.

Tabla 1. Características fisicoquímicas y resultados catalíticos $(*(\text{mol}/\text{g}_{\text{PGM}})\cdot 10^5)$.

Catalizador	Área BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volumen total de poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	T50 _{CO} (°C)	Velocidad de reacción* CO (180°C)	T50 _{C₃H₆} (°C)	Velocidad de reacción* C ₃ H ₆ (210°C)	T30 _{NO} (°C)	Velocidad de reacción* NO (250°C)
PtPd (x2 – 650°C)	54	0.40	-	-	-	-	-	-
PtPd	60	0.23	188	2.536	210	4.318	234	6.015
0.5% K-PtPd	57	0.30	204	1.677	184	9.059	236	5.052
1.6% Na-PtPd	50	0.41	198	1.321	216	0.296	442	2.408
1.5% Ca-PtPd	50	0.31	197	1.692	184	9.354	279	1.705
6.6% P-PtPd	33	0.26	175	5.947	214	7.658	264	4.268

Los resultados de actividad catalítica mostraron que a baja temperatura (100-250°C) se produce la oxidación de CO y C₃H₆, así como la reducción de NO por C₃H₆ a N₂O con todos los catalizadores. Al aumentar la temperatura (250-450°C), se observó la oxidación de NO y la reducción de NO por C₃H₆ a N₂. Al comparar los resultados obtenidos, las conversiones de CO y C₃H₆ se desplazaron a mayores temperaturas tras la adición de Na. Sin embargo, los catalizadores envenenados con K y Ca mostraron una mejora de la actividad catalítica en el caso de la combustión de C₃H₆. La adición de P afectó sólo a la oxidación de CO. Finalmente, todas las impurezas mostraron la misma tendencia en el caso de la oxidación de NO. Por otro lado, la velocidad de reacción fue calculada como moles de CO, C₃H₆ y NO convertidos por gramo de metales nobles, a 180, 210 y 250°C respectivamente (Tabla 1). La velocidad de reacción de CO disminuyó para los catalizadores con impurezas de Na, Ca y K, aumentando sin embargo en presencia de P. Por el contrario, la velocidad de reacción de C₃H₆ mejoró en presencia de las impurezas, salvo en el caso del catalizador Na-PtPd. Además, una disminución de la velocidad de reacción de NO para todos los catalizadores envenenados fue detectada, con la consecuente disminución de producción de NO₂.

4. Conclusiones

Los efectos del envenenamiento en la actividad de catalizadores de oxidación de platino-paladio han sido estudiados. Los resultados obtenidos muestran que la conversión de CO decrece al añadir impurezas de K, Ca y Na, aumentando en el caso de P. Sin embargo, los catalizadores con K, Ca y P mejoraron la conversión de C₃H₆, la cual disminuye en presencia de Na. Finalmente, la conversión de NO disminuye para cualquier impureza utilizada. Esta desactivación conlleva una disminución de la producción de NO₂ en la unidad DOC del sistema de post-tratamiento, lo cual influye en la eficiencia de la reducción catalítica selectiva de NO_x (SCR) y en la regeneración pasiva del filtro de partículas (DPF)⁶. Para completar el estudio de los resultados obtenidos, un estudio de las propiedades redox y ácidas del catalizador, así como de las especies intermedias formadas en el proceso, está siendo desarrollado mediante TPR de H₂ y estudio DRIFTS in situ.

Referencias

1. J. Xue, T.E. Grift, A.C. Hansen, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 15 (2011) 1098-1116.
2. G. Cavataio, H. Jen, D. Dobson, J. Warner, *SAE Technical Paper* (2009) 2009-01-2823.
3. M. Haneda, K. Suzuki, M. Sasaki, H. Hamada, M. Ozawa, *Appl. Catal. A: Gen.* 475 (2014) 109-115.
4. V. Kröger, T. Kanerva, U. Lassi, K. Rahkamaa-Tolonen, M. Vippola, R.L. Keiski, *Top. Catal.* 45 (2007) 153-157.
5. F. Can, A. Travert, V. Ruaux, J.P. Gilson, F. Maugé, R. Hu, R.F. Wormsbecher, *J. Catal.* 249 (2007) 79.
6. S.K. Hoekman, C. Robbins, *Fuel Proc. Tech.* 93 (2012) 237.

Mechanistic aspects of the N-products formation in NO_x reduction processes: exploring the transformations of ceria-based catalysts by *in situ* techniques

J.C. Martínez-Munuera^{a,*}, J. Giménez-Mañogil^a, R. Matarrese^b, L. Castoldi^b, L. Lietti^b, A. García-García^{a,*}.

^a MCMA Group, Department of Inorganic Chemistry and Institute of Materials, University of Alicante, Ap.99, E-03080 Alicante, Spain.

^b Laboratory of Catalysis and Catalytic Processes, Dipartimento di Energia, Politecnico di Milano, Via La Masa 34, 20156 Milano, Italy.

*Corresponding author: a.garcia@ua.es

1. Introduction

The regeneration of NO_x traps represents a very complex phenomenon. However, a lot of mechanistic and reactivity aspects are known nowadays, in particular with Pt and/or Rh-containing model catalysts¹. Much less knowledge and chemical insight is available considering other types of noble metal-free catalysts, mainly ceria-based catalysts, which are claimed as promising materials for NSR and related technologies^{2,3}. Aiming at a detailed knowledge and insight into the pathways involved in the N-products generation during the NO_x reduction step involved in the NSR process, a fundamental study has been carried out with two model ceria-based catalysts: 2%Cu/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ (Cu2/CZ) and Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ (CZ) under simplified and controlled reaction conditions.

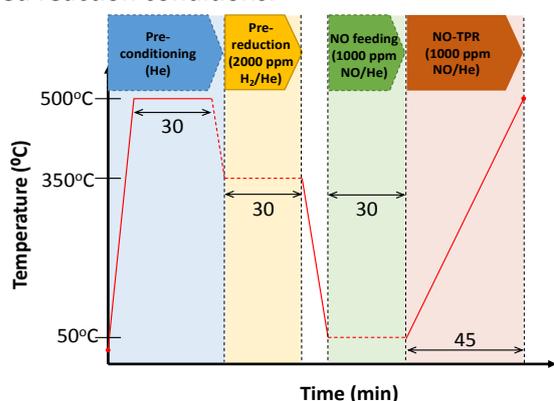


Figure 1. Scheme of the procedure to carry out the catalytic experiments (e.g. 50°C), using 100 ml/min total flow.

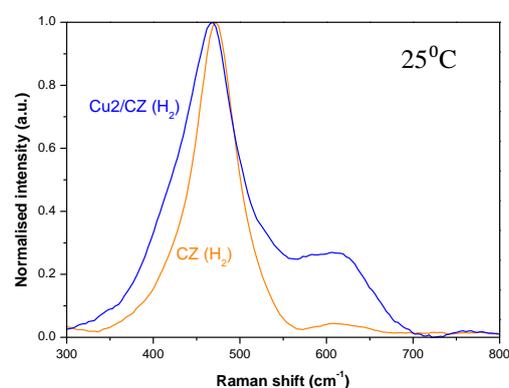


Figure 2. *In situ* Raman spectra obtained after treatment under H₂ at 350°C for CZ and Cu2/CZ.

2. Experimental

CZ was prepared by co-precipitation of the corresponding precursor salts in alkali media. Cu2/CZ was prepared by copper incorporation by incipient wetness impregnation to the CZ⁴. The 2% Cu/ceria-zirconia formulation was selected considering our previous investigations, as reported elsewhere⁴. The reactivity of gaseous NO has been analyzed over pre-reduced samples, using a quartz microreactor connected to a mass spectrometer, UV-NO_x specific analysers and a micro-gas chromatograph. Catalytic tests consisted of: i) pre-conditioning at 500°C under He; ii) pre-reduction at 350°C under H₂; iii) NO was fed to the reactor under isothermal conditions (50 or 250°C); iv) the catalyst was heated up to 500°C under NO (NO-TPR). The procedure used to conduct these experiments is sketched in Figure 1.

In addition, *in situ* DRIFTS spectra were recorded under identical experimental conditions, thus providing a clear picture of the catalytic activity and the catalysts' surface transformations. Complementarily, *in situ* XRD and *in situ* Raman Spectroscopy were conducted, which will allow us to obtain information about possible transformations of the catalysts, crucial to understand the catalytic process.

Table 1. Catalytic test results for the two catalysts.

Catalyst	Pre-reduction step		NO feeding (isothermal step)			
	Temperature (°C)	H ₂ consumed (μmol/g _{catalyst})	Temperature (°C)	NO consumed (μmol/g _{catalyst})	N ₂ O produced (μmol/g _{catalyst})	N ₂ produced (μmol/g _{catalyst})
CZ	350	203	50	62	6	0
CZ			250	45	8	0
Cu2CZ	350	859	50	784	315	72
Cu2CZ			250	852	86	339

3. Results and discussion

In situ XRD analysis (not shown) carried out at different temperatures during the pre-conditioning in He and pre-reduction in H₂ steps provided evidences of the absence of sinterization, phase segregations or irreversible modifications of lattice parameters, thus suggesting the stability and potential reutilization of these catalysts. Complementary *in situ* Raman spectra were recorded at 25°C, after reduction of the catalysts at 350°C with H₂. A main band is detected at around 473 cm⁻¹, which is ascribed to the fluorite structure of ceria; and also a clear signal (located at 580-650 cm⁻¹) assigned to a highest and broad population of oxygen vacancies for Cu₂/CZ catalyst with regard to CZ (Figure 2, where the normalized spectra are compared).

The NO isothermal step (at 50°C) + NO-TPR for Cu₂/CZ catalyst is reported in Figure 3. As it clearly appears from Figure 3 and Table 1, this catalyst generates significant quantities of N₂ and N₂O, with fast kinetics of production, even at the low temperature of 50°C. N₂O/N₂ ratios are clearly dependent on reaction temperature, being N₂ the dominant product at 250°C for Cu₂/CZ. In all cases, Cu₂/CZ exhibits remarkable H₂ consumptions with respect to CZ (see table 1), indicating that Cu significantly promotes the catalyst's reducibility and enhances the formation of oxygen vacancies, in accordance with *in situ* Raman results.

In situ DRIFTS spectra (not shown) reveal the fast consumption of the small band ascribed to oxygen vacancies (≈ 2130 cm⁻¹) as soon as NO is admitted in the reactor chamber, providing evidence of its participation in the generation of reduction products. Complementary information from DRIFTS spectra, suggests that hydroxyl consumption with nitrite generation and water desorption is one of the routes that can yield new oxygen vacancies sites for NO attack.

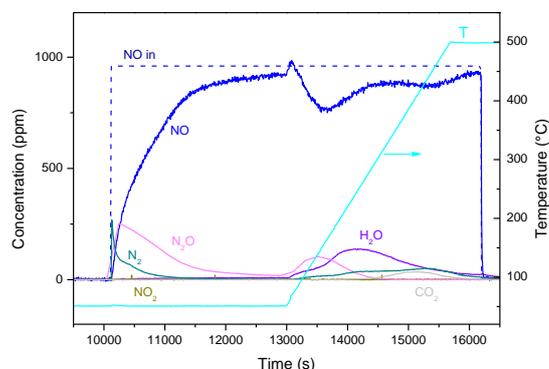


Figure 3. Evolved gases from the NO reaction on Cu₂CZ (NO isothermal step + NO-TPR).

4. Conclusions

In this study, the copper-containing catalyst showed a very high capacity to reduce NO to N₂ and N₂O (after catalyst pre-reduction under controlled and simplified reaction conditions), with respect to Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂, because the presence of copper in the catalyst formulation promotes the reducibility and formation of oxygen vacancies, which are clearly involved in the NO reduction process. The combined use of *in situ* DRIFTS with microreactor experiments is very useful to obtain information about the different and complex pathways of NO reduction for this kind of catalysts. A detailed knowledge of the chemistry governing the NO_x reduction process will lead to the design of new catalyst formulations with optimal regeneration in wider range of temperatures.

References

- 1 L. Kubiak, L. Castoldi, L. Lietti, S. Andonova and L. Olsson, *Catalysts*, 2016, **6**, 46.
- 2 M. O. Symalla, A. Drochner, H. Vogel, S. Philipp, U. Göbel and W. Müller, *Top. Catal.*, 2007, **42–43**, 199–202.
- 3 L. Liu, J. Cai, L. Qi, Q. Yu, K. Sun, B. Liu, F. Gao, L. Dong and Y. Chen, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2010, **327**, 1–11.
- 4 J. Giménez-Mañogil, A. Bueno-López and A. García-García, *Appl. Catal. B Environ.*, 2014, **152–153**, 99–107.

Catalizadores BaMnO₃ dopados con cobre para la eliminación de carbonilla procedente de motores de combustión de última generación

Verónica Torregrosa-Rivero, Vicente Albaladejo-Fuentes^a, María-Salvadora Sánchez-Adsuar^a,
María-José Illán-Gómez^{a,*}

^a *Materiales Carbonosos y Medio Ambiente, Dpto. Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Alicante, España*

**illan@ua.es*

1. Introducción

Para la eliminación de la carbonilla de los gases de escape de motores diésel y de gasolina de inyección directa (GDI) se ha propuesto el uso de un filtro de partículas recubierto con un catalizador para la oxidación de NO a NO₂¹. Los óxidos mixtos tipo perovskita (ABO₃) se consideran una alternativa prometedora a los catalizadores basados en metales nobles para la eliminación de carbonilla debido a su elevada resistencia térmica, bajo coste y facilidad para el control de sus propiedades redox^{2,3}.

El objetivo de este trabajo es relacionar las propiedades de una serie de catalizadores BaMn_{1-x}Cu_xO₃ con su actividad catalítica para la oxidación de NO a NO₂ y para la eliminación de carbonilla.

2. Experimental

Los catalizadores BaMn_{1-x}Cu_xO₃ (x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, designados como BMC0, BMC1, BMC2 y BMC3, respectivamente) se sintetizaron utilizando el método sol-gel de Pechini adaptado al medio acuoso³. La caracterización de los catalizadores se realizó utilizando ICP-OES, difracción de Rayos X (XRD), XPS y Reducción a Temperatura programada con Hidrógeno (TPR-H₂). Para determinar la actividad catalítica, se realizaron dos tipos de experimentos (Reacción a Temperatura Programa (RTP, 10°C/min, hasta 800°C y reacciones isotermas a 450°C) en un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo y utilizando una corriente de gases de 500 ppm de NO y 5% O₂ en N₂ (500 ml/min). Se emplearon 80 mg de catalizador que se mezclaron, mediante espátula (contacto débil), con 20 mg de carbonilla (Printex U) y 300 mg de carburo de silicio.

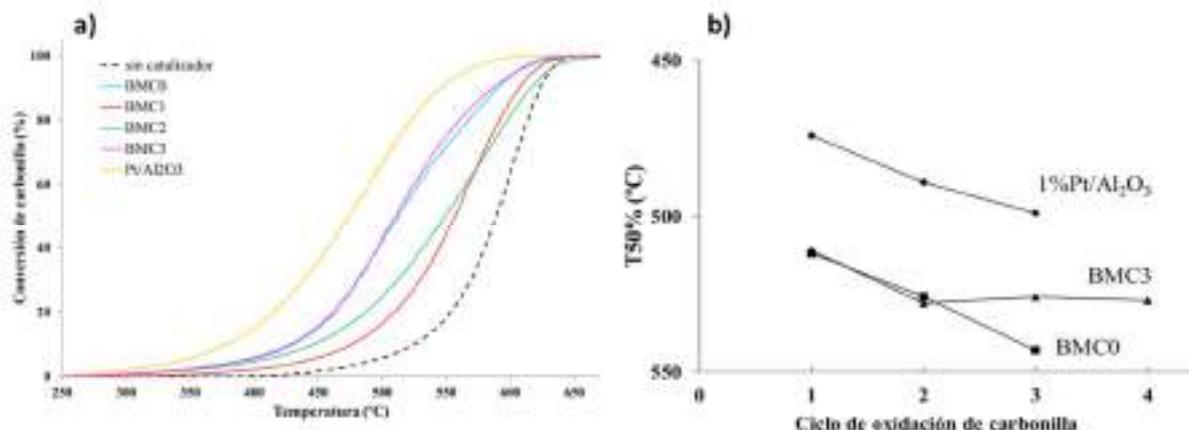
3. Resultados y discusión

Los difractogramas de Rayos X revelan que BMC0 presenta la estructura de perovskita hexagonal 2H-BaMnO₃ y que la sustitución parcial del Mn por Cu en los catalizadores BMC1, BMC2 y BMC3 distorsiona la estructura original, formándose una perovskita deficiente en manganeso, que es la estructura mayoritaria para BMC3. Para todos los catalizadores, la relación Cu/(Ba+Mn+Cu) determinada por XPS es menor que la nominal, lo que indica que el cobre se introduce parcialmente en la estructura de la perovskita sustituyendo al Mn. Además, la relación Mn (IV)/Mn (III) revela que el Mn(III) es el estado de oxidación mayoritario en los catalizadores BaMn_{1-x}Cu_xO₃ y, que la sustitución parcial del Mn por Cu aumenta la cantidad de Mn(III) y, por ello, para alcanzar la neutralidad se forma una perovskita no estequiométrica BaMn_{1-x}Cu_xO_{3-δ}⁴. El análisis de la transición O1s confirma que la cantidad de vacantes de oxígeno aumenta con la incorporación del cobre, siendo el catalizador BMC3 el que presenta la mayor proporción.

Los perfiles de conversión de carbonilla en condiciones de RTP (Figura 1a) muestran que todos los catalizadores son activos para la oxidación de carbonilla ya que, la temperatura de ignición (T5%) y la

requerida para alcanzar el 50% de conversión (T50%) son inferiores a la del blanco (ausencia de catalizador), debido a que todos los catalizadores son activos para la oxidación de NO a NO₂, siendo los catalizadores más activos BMC0 and BMC3.

Figura 1. a) Perfiles de RTP conversión de carbonilla, b) Valores de T50% en ciclos de RTP consecutivos



Para analizar la estabilidad de los catalizadores BMC0 y BMC3 se realizaron ciclos de RTP consecutivos (utilizando el mismo catalizador). Los valores de T50% se comparan en la Figura 1b (junto con los correspondientes al catalizador 1% Pt/Al₂O₃ de referencia) y de ellos se deduce que la incorporación del cobre aumenta la estabilidad del catalizador. La caracterización de los catalizadores usados mediante espectroscopía IR revela que la desactivación es debida a la acumulación de carbón en la superficie del catalizador y que el catalizador BMC3 es más estable porque la velocidad para la oxidación de carbonilla es más elevada y, por tanto, se minimiza la cantidad de carbón acumulado.

4. Conclusiones

De los resultados obtenidos se puede concluir que: i) la sustitución parcial de manganeso por cobre provoca la formación de una nueva perovskita hexagonal deficiente en manganeso, ii) la cantidad de Mn(III) y de vacantes de oxígeno en la estructura aumentan con el contenido en cobre y iii) el catalizador BMC3 es el más activo ya que es el que presenta la mayor cantidad de vacantes de oxígeno.

Agradecimientos. Los autores agradecen la financiación al MINECO (CTQ2015-64801-R), a la Unión Europea (Fondos FEDER) y a la Generalitat Valenciana (PROMETEOII/2014/10). Vicente Albaladejo-Fuentes agradece su ayuda predoctoral a la Universidad de Alicante y Verónica Torregrosa-Rivero su beca de iniciación a la investigación a la SECAT.

Referencias

1. Johnson T, SAE Int. J. Engines 7 (2014) 1207-1227.
2. Labhasetwar, N., Govindachetty S., Megarajan S. K., Manwar, N., Knobragade P., Grasset F., Science and Technology of Advanced Materials 16 (2015) 036002-13
3. V. Albaladejo-Fuentes, F.E. López-Suárez, M.S. Sánchez-Adsuar, M.J. Illán-Gómez, Appl. Catal. A Gen. 519 (2016), 7–15.
4. K. Tabata, Y. Hirano, E. Suzuki, Appl. Catal. A Gen. 170 (1998) 245–254.

Depuración de gases de escape de motores GNV sobre espinelas de cobalto

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

Departamento de Ingeniería Química, Universidad del País Vasco UPV/EHU, Leioa, España

**ruben.lopez@ehu.eus*

1. Introducción

La sustitución de los combustibles logísticos actuales (gasolina y diésel) por otros más limpios es una estrategia interesante para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero asociadas al transporte¹. Para este propósito, el gas natural vehicular se presenta como una opción prometedora, siempre que se logre controlar correctamente la emisión de metano inquemado en el motor. Los catalizadores basados en Pd son activos pero de elevado coste. Por su parte, los catalizadores no basados en metales nobles, como el óxido de cobalto tipo espinela Co_3O_4 , pueden ser una alternativa viable. Concretamente, los catalizadores en configuración másica presentan como ventaja la no fijación de parte de la fase activa en el soporte. En este trabajo se establecen correlaciones entre las propiedades catalíticas clave, su dependencia con el método de síntesis y la actividad en la oxidación de metano.

2. Experimental

Se sintetizaron catalizadores másicos de Co_3O_4 utilizando 3 métodos diferentes: mediante precipitación básica con carbonato sódico (CC), mediante calcinación directa de nitrato de cobalto (DC) y mediante calcinación de un hidroxicarbonato de cobalto comercial (HC). También se analizó Co_3O_4 comercial (Alfa Aesar) como referencia (COM). Los catalizadores se calcinaron a 600 °C durante 4 h y se caracterizaron mediante diversas técnicas (adsorción-desorción de N_2 , XRD, H_2 -TPR, CH_4 -TPR y XPS). Los ensayos de actividad catalítica se realizaron en un reactor tubular de lecho fijo empleando 1,0 g de catalizador diluido con cuarzo, con una velocidad espacial de 30.000 $\text{mL g}^{-1} \text{h}^{-1}$ y una corriente de alimentación compuesta por 1% CH_4 , 10% O_2 y N_2 a balance, en un intervalo de temperatura de 200 a 600 °C.

3. Resultados y discusión

Los resultados de los ensayos de actividad catalítica se muestran en la Figura 1. Todos los catalizadores mostraron una alta actividad, con una selectividad a CO_2 del 100% en todos los casos. De los 3 catalizadores sintetizados, solo el obtenido por el método de precipitación (CC) mostró una actividad superior al del catalizador comercial. No obstante, una muestra de este catalizador contaminada con Na residual del proceso de precipitación mostró una fuerte disminución de la actividad, por lo que el rendimiento de este catalizador depende en gran medida de la correcta eliminación de esta impureza tras la síntesis. Los resultados más relevantes obtenidos en la caracterización de los catalizadores se muestran en la Tabla 1. Los catalizadores obtenidos mostraron superficies específicas entre 5 y 14 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ con tamaños de cristal entre 60 y 90 nm. Aunque el catalizador con mayor superficie resultó ser el más activo, la relación entre superficie y actividad no se mantuvo para el resto de muestras, lo cual indica que las propiedades texturales y estructurales no son determinantes de la actividad de estos catalizadores.

Tabla 1. Resumen de los resultados de caracterización.

Catalizador	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{poro} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	D_{XRD} (nm)	T^{a} Inicio H_2 -TPR ($^{\circ}\text{C}$)	T^{a} Inicio CH_4 -TPR ($^{\circ}\text{C}$)	$O_{\text{ads}}/O_{\text{latt}}$	E_a (kJ mol^{-1})	k_0 ($\text{L min}^{-1} \text{g}^{-1}$)
CC	14	0,10	70	263	320	0,34	84,7	7,2E+05
COM	8	0,03	75	274	322	0,31	85,6	6,4E+05
HC	12	0,06	66	272	334	0,29	84,3	4,7E+05
DC	5	0,02	88	300	360	0,26	84,2	3,3E+05

La reducibilidad de los catalizadores se determinó mediante H_2 -TPR y CH_4 -TPR. Todos los catalizadores mostraron consumos específicos de H_2 similares al estequiométrico para el Co_3O_4 ($16,6 \text{ mmol g}^{-1}$). A partir de los perfiles de reducción se determinó la temperatura de inicio de reducción (temperatura a la cual se produjo el 5% del consumo de H_2/CH_4 total). En ambos casos, esta temperatura parece correlacionar adecuadamente con el comportamiento de los catalizadores, de forma que las espinelas más activas se reducen a menor temperatura. A su vez, la reducibilidad de los catalizadores está relacionada con la movilidad de especies de oxígeno², y por tanto con su relación $O_{\text{ads}}/O_{\text{latt}}$. Esta propiedad, determinada mediante XPS, también corroboró el orden de actividad observado. Además, el análisis XPS de la muestra con Na demostró que este elemento migra hacia la superficie del catalizador, reduciendo la cantidad de defectos superficiales y de especies de oxígeno adsorbidas, lo que resulta en la reducción de actividad detectada. A partir de los resultados de reacción se realizó un ajuste cinético, suponiendo pseudo-orden 1 para el CH_4 y 0 para el O_2 . El ajuste cinético proporcionó una energía de activación cercana a 85 kJ mol^{-1} , con buenos índices de correlación, lo que indica que la oxidación de metano sobre estos catalizadores sigue un mecanismo de Mars-van Krevelen³, lo que a su vez, reafirma la relación encontrada entre la reducibilidad de los catalizadores y su actividad.

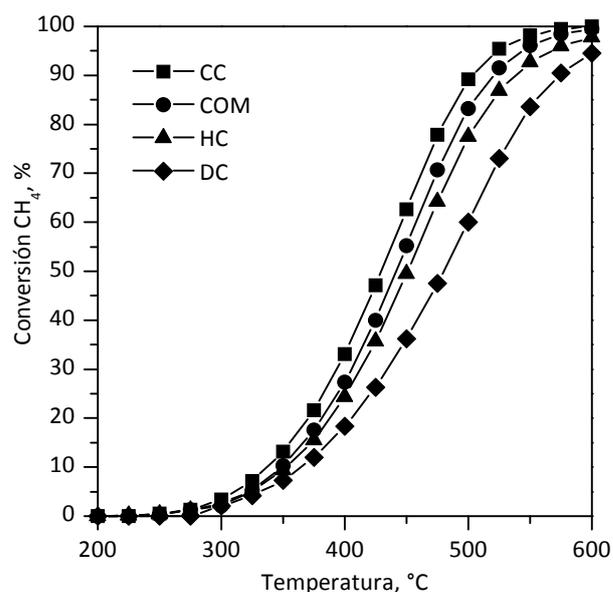


Figura 1. Curvas de ignición de los ensayos de reacción.

4. Conclusiones

Los catalizadores de Co_3O_4 sintetizados resultaron activos para la oxidación completa de metano en condiciones similares a las de emisión de un motor GNV. La actividad de estos catalizadores está directamente relacionada con su reducibilidad, y con la cantidad de especies de oxígeno adsorbidas en su superficie, tal y como predice el mecanismo de Mars-van Krevelen.

Referencias

1. S. Di Pascoli, A. Femia, T. Luzzati, Ecol. Econ. 38 (2001) 179-189.
2. J. González-Prior, R. López-Fonseca, J.I. Gutiérrez-Ortiz, B. de Rivas, Appl. Catal. B Environ. 199 (2016) 384-393.
3. N. Bahlawane, Appl. Catal. B Environ. 67 (2006) 168-176.

Filtros monolíticos *honeycomb*: un diseño de bajo coste para elevar el potencial de las arcillas como adsorbentes de CO₂

M. Pilar Yeste,^a * José M. Gatica,^a M. Ahrouch,^{a,b} Hilario Vidal^a

^a Departamento de C.M. I.M. Química Inorgánica, Universidad de Cádiz, Puerto Real, España

^b Département de Chimie, Université Abdelmalek Essaadi, Tetuán, Marruecos

*Email: pili.yeste@uca.es

1. Introducción

Aunque la captura de CO₂ por arcillas ha atraído una atención creciente en los últimos años¹, su uso en forma de monolitos *honeycomb* para esta aplicación, comparada con otros usos de interés medioambiental, se echa todavía en falta de manera sorprendente². Sin embargo, si hubiera que tratar grandes volúmenes de efluentes gaseosos que contengan CO₂, sería necesario tal diseño para asegurar una baja pérdida de carga³. Es más, los filtros monolíticos tipo *honeycomb*, al ser estructuras unitarias, facilitarían tanto el manejo como su sustitución una vez que se saturasen. En este sentido, muchas arcillas naturales presentan propiedades reológicas ideales para obtener pastas que puedan extruirse con este diseño, incluso sin aditivos aparte del agua⁴. De hecho, en nuestro laboratorio se fabrican monolitos *honeycomb* a partir de arcillas naturales para la adsorción de COVs^{5,6}, eliminación de azul de metileno en efluentes acuosos⁷ y combustión de biofuel⁸.

2. Experimental

En este trabajo se han preparado monolitos arcillosos *honeycomb* a partir de una montmorillonita kerolítica, de nombre Esquivias (suministrada por SudChemie España)⁹, y se han usado para la adsorción de CO₂, comparando su comportamiento con el de la misma arcilla en forma de polvo. El estudio de la retención de CO₂, tanto en condiciones estáticas como dinámicas, se ha llevado a cabo mediante isotermas de adsorción volumétrica, estudios termogravimétricos, experimentos de desorción térmica programada y análisis cinético transitorio, los dos últimos seguidos por espectrometría de masas.

3. Resultados y discusión

En general los monolitos *honeycomb* mantienen las propiedades adsorbentes del material de partida en polvo presentando una capacidad de captura (alrededor de 15 mg/g) (Figura 1), y valores para la constante de Henry (0.03 mmol/g kPa), calor de adsorción (-11 kJ/mol) y energía de activación (15-20 kJ/mol) similares a los descritos para otros adsorbentes de CO₂ en la bibliografía. Hay también que destacar que la mayor parte del CO₂ retenido está débilmente adsorbido, necesitándose una temperatura de 130 °C para su desorción, un valor que es lo suficientemente alto para evitar una desorción no deseada y a la vez razonablemente bajo para minimizar los costes derivados de una regeneración controlada del filtro en el caso de que se quiera reutilizar el CO₂ secuestrado¹⁰. Por otra parte, la cinética del proceso de adsorción de CO₂ sobre el monolito (aunque de segundo orden como en el polvo) es ligeramente diferente, ampliando la ventana temporal de operación en la cual es posible secuestrar la mayor parte del CO₂ presente en el flujo (Figura 2).

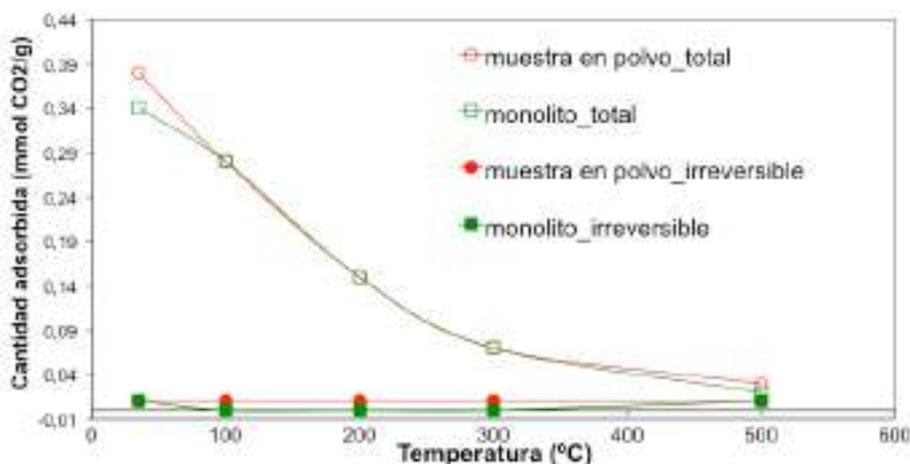


Figura 1. Cantidades adsorbidas de CO₂ para la arcilla en forma de polvo y extruida como monolito honeycomb.

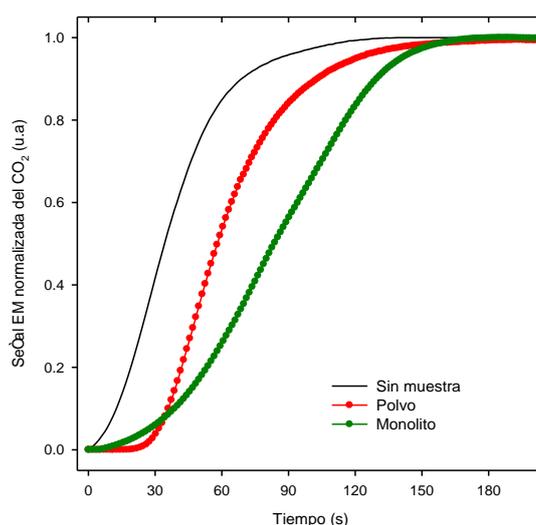


Figura 2. Análisis cinético del transitorio Ar-CO₂(17%) seguido por espectrometría de masas.

4. Conclusiones

El diseño monolítico *honeycomb* aumenta el potencial de las arcillas como adsorbentes baratos de CO₂.

Referencias

1. W.H. Chan, M.N. Mazlee, Z.A. Ahmad, M.A.M. Ishak, J.B. Shamsul, J. Mater. Cycles Waste Manag. 19(1) (2017) 1-14.
2. J.M. Gatica, H. Vidal, J. Hazard. Mater. 181 (2010) 9-18.
3. A. Cybulski, J.A. Moulijn, Structured Catalysts and Reactors, Marcel Dekker Inc., New York (1998).
4. J.M. Gatica, H. Vidal, Clay: Types, Properties and Uses, Nova Science Pub., New York, 7 (2011) 253-273.
5. S. Harti, G. Cifredo, J.M. Gatica, H. Vidal, T. Chafik, Appl. Clay Sci. 36 (2007) 287-296.
6. T. Chafik, S. Harti, G. Cifredo, J.M. Gatica, H. Vidal, J. Hazard. Mater. 170 (2009) 87-95.
7. G. Cifredo, J.M. Gatica, S. Harti, H. Vidal, Appl. Clay Sci. 47 (2010) 392-399.
8. Z. Tian, T. Chafik, M. Assebban, S. Harti, H. Vidal, J.M. Gatica, G.A. Cifredo, N. Bahlawane, P.M. Kouotou, K. Khose-Höinghaus, Appl. Energy 108 (2013) 528-529.
9. H. Vidal, M. Rubido, M.P. Yeste, G.A. Cifredo, J.M. Gatica, Int. J. Latest Res. Eng. Technol. 2(11) (2016) 6-14.
10. F.A. Rahman, M.M.A. Aziz, R. Saidur, W.A.W.A. Bakar, M.R. Hainin, R. Putrajaya, N.A. Hassan, Renew. Sustain. Energy Rev. 71 (2017) 112-126.

Synthesis of valuable intermediate diols by acetalization of HMF with glycerol using heterogeneous acid catalysts.

Karen S. Arias, **Andrea García-Ortiz**, María José Climent*, Avelino Corma, Sara Iborra

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

Avenida de los Naranjos s/n, 46022 Valencia (Spain).

*Corresponding author: mjcliol@qim.upv.es

1. Introduction

Glycerol and 5-hidroxymethylfurfural (HMF) are platform molecules from biomass with great potential as starting molecules to substitute petroleum based chemicals in the production of biobased compounds (bulk and fine chemicals) and liquid fuels. An interesting route to valorize HMF and glycerol into valuable chemicals can be through the acid catalyzed acetalization process. HMF glyceryl acetals (as well as different derivatives such as its ether, diethers, esters and diesters) can be used as solvents, lubricants, anti-freeze and particularly in the manufacture of biodegradable and photodegradable polymers with high thermal stability (T_g). [1]. However, the selective production of HMF glyceryl acetals is not easy, due to the bifunctional character and high reactivity of HMF in the presence of acid catalyst, leading to the formation of by products as well as polymerization reactions resulting in low yields of glyceryl acetals [2]. The interests of the HMF glyceryl acetals and the lack of previous studies on the production of these compounds in high yield and selectivity prompted us to study the possibility to synthesize these compounds using zeolites as heterogeneous acid catalysts. Here we will show for the first time that by optimizing crystalline structure, acid strength distribution and surface polarity of zeolites, HMF glyceryl acetals can be produced with high performances.

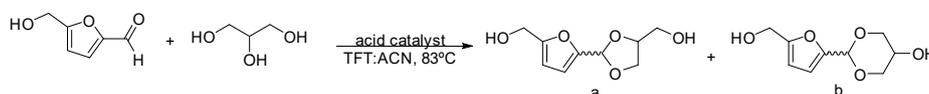
2. Experimental

Beta and HY zeolites in their acid form were commercial samples (PQ Corporation). ITQ-2 zeolite and MCM-41 were prepared according to reference [3] and [4] respectively. Acidity measurements were carried out by adsorption-desorption of pyridine by IR spectroscopy.

A mixture of HMF (1 mmol) and glycerol (2 mmol) in 2.5/2.5 mL of trifluorotoluene:acetonitrile was magnetically stirred and heated at 83°C in the presence of a previously activated zeolite (0.025 g). To remove the water formed a Dean-Star instrument was used. At the end of the reaction the catalyst was filtered and washed with acetonitrile and ethanol, and the organic was analyzed by ¹H NMR spectroscopy (Bruker Avance 300MHz) and GC-MS (Hewlett-Packard 5988 A).

3. Results and discussion

The acetalization of HMF with glycerol has been carried out using two large pore tridimensional zeolites (HBeta, USY), a 2D zeolite (ITQ-2) and a mesoporous aluminosilicate (MCM-41) as catalysts. In all cases a mixture of the cyclic five membered ring (**1a**) and six membered ring (**1b**) acetal isomers were obtained (Scheme 1).



Scheme 1. Acetalization of HMF with glycerol.

The results presented in Table 1, showed that tridirectional zeolites Beta and USY exhibit the highest activity (initial reaction rates) which is attributed to their strong Bronsted acidity. However, an important catalyst deactivation was observed, caused by the high hydrophilic character of these materials which produces a strong adsorption of the highly polar reactants and products on the catalyst surface. The study of the influence of the Si/Al ratios was performed on a series of Beta zeolite, and reveals that a sample with Si/Al ratio of 50, exhibits the highest activity. This Si/Al ratio presents a compromise between the amount of acid sites and polarity of the catalyst surface. Moreover, it was found that the tridirectional structure of these materials induces molecular diffusional restrictions which contribute to catalyst deactivation. The delaminated ITQ-2 zeolite and the mesoporous MCM-41, where restricted diffusion of reactant and products is not expected, showed lower initial reaction rates, which was related to their lower acidity compared with the tridirectional zeolites. However, these materials were less prone to deactivation, being possible to achieve HMF conversion 95 % with 100 % selectivity to acetals **1**. For comparison purposes, the acetalization of HMF with glycerol was performed using a homogeneous Bronsted acid catalyst (p-toluensulfonic acid), however in this case a strong polymerization took place leading to low yield of the target compound. Additionally, ITQ-2 and MCM-41 catalysts could be reused several times without loss of activity.

Table 1. Results of acetalization of HMF with glycerol in the presence of different acid catalysts.

Catalyst (Si/Al)	Area (m ² /g)	B. A. ^b 150°C	B. A. ^b 250°C	r ^o (mmolh ⁻¹ g ⁻¹) ^a	Time (h)	HMF Conv. (%)	Yield 1 (%)	Select. 1 (%)
HBeta (12)	581	273	244	0.12	24	82	61	74
USY (12)	630	332	277	0.15	24	75	75	100
ITQ-2 (12)	745	240	155	0.07	3	98	98	100
MCM-41 (15)	864	80	21	0.02	8	95	95	100

^aInitial reaction rate of formation of acetals. ^bBronsted Acidity (mmolPy/g catalyst) calculated using extinction coefficients [5]

4. Conclusions

The acetalization of HMF with glycerol to obtain valuable diols monomers has been carried out for first time using acid zeolites and mesoporous aluminosilicates as heterogeneous catalysts. Geometrical constrains within the pores of tridirectional zeolites, strong acidity and adsorption of the polar reactants and products cause deactivation of the catalyst. However, when using solid catalysts with lower acidity and high external surfaces or large pores in the range of mesoporous, excellent yields of acetals **1** were obtained. The catalyst could be reused in several cycles without loss of catalytic activity.

References

1. Borsignone, P. V., PCT Int. Appl. (2008), WO 2008022287 A1 20080221
2. Mallesham, B., Sudarsanam, P., Raju, G., Reddy, B. M., Green Chem. (2013), 15(2), 478-489.
3. Corma, A., Fornes, V., Pergher, S.B., Maesen, Th.L.M., Brugglass, J.G., Nature (1998), 396, 353-356.
4. Corma, A., Fornes, V., Navarro, M.T., Perez-Valiente, J., J. Catal. (1994), 148, 569-574.
5. Emeis, C.A., J. Catal. (1993), 141, 347-350.

Producción de alcoholes a partir de síntesis de Fischer-Tropsch mediante catalizadores FeCoCu–SBA15

Jordi Plana-Pallejà,^{a,*} Sònia Abelló,^b Daniel Montané^a

^aDepartament d'Enginyeria Química, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, 43007, Spain

^bInstitut de Recerca en Energia de Catalunya, Tarragona, 43007, Spain

*Autor principal: jordi.plana@urv.cat

1. Introducción

La síntesis de alcoholes mixtos de cadena larga (C1-C5) constituye un proceso clave para la producción de combustibles líquidos de origen renovable¹. La combinación de diversos metales activos es una vía con potencial para mejorar la selectividad hacia alcoholes. El cobre es un metal típico en los catalizadores de síntesis de metanol², mientras que el hierro y el cobalto presentan alta actividad en la síntesis de Fischer-Tropsch (FTS), favoreciendo los productos de cadena larga (Co) y oxigenados (Fe)³. En este trabajo se han preparado catalizadores FeCoCu soportados en SBA-15 para la FTS de alcoholes. Se describe el efecto de la carga metálica, del dopaje con metales alcalinos y de la temperatura sobre el rendimiento de alcoholes.

2. Experimental

Los catalizadores combinan Fe, Co y Cu soportados en sílica mesoporosa SBA-15, y se han obtenido por impregnación. Se han probado 3 catalizadores binarios (FeCo, FeCu, CoCu), y un ternario (FeCoCu), todos ellos con un contenido del 9% en peso de cada metal activo. El dopaje alcalino se ha realizado con Na y K al 1% en peso mediante impregnación del catalizador soportado, y se han denominado FeCoCu X/Y/Z-Na y FeCoCu X/Y/Z-K. Todos los ensayos de actividad se han efectuado a 30 bar(g) durante 24 h, empleando aprox. 300 mg de catalizador, una relación molar H₂/CO de 2.0, y una velocidad espacial (WHSV) de 0.3 mol_{CO}/(g_{cat}·h). La temperatura se ha variado entre 200°C y 350°C, en incrementos de 50°C durante 24 h a cada temperatura, con un descenso final de 350°C a 300°C para comprobar el nivel de desactivación.

3. Resultados y discusión

La actividad y selectividad de catalizadores representativos se muestran en la Tabla 1. En todos los casos se formaron hidrocarburos de hasta 5 C, así como alcoholes de hasta 7 C. También se detectaron trazas de acetona y propanal (agrupados en 'Otros'). CoCu ha mostrado una actividad catalítica menor, y FeCo y FeCu han mostrado una conversión de CO similar, lo que implica la necesidad del Fe en el catalizador. FeCo ha producido la menor cantidad de CO₂, así como la mayor cantidad de hidrocarburos. FeCu ha producido una mayor cantidad de hidrocarburos de C₂+ que FeCo, con una selectividad similar hacia alcoholes en ambos casos. El catalizador ternario FeCoCu ha mostrado una conversión de CO menor (15%), con una actividad WGS moderada, así como la mayor selectividad hacia alcoholes (16%). La combinación de Fe y Co favoreciendo el crecimiento de cadena, con el cobre propiciando la formación de alcoholes, parece ser importante para optimizar la cantidad de alcoholes de cadena larga respecto a los catalizadores binarios. La variación de temperatura demuestra que el catalizador FeCoCu 9/18/9 es inactivo a 250°C. A 300°C, la conversión aumenta al 18%, con un 75% de selectividad hacia hidrocarburos, 11% hacia alcoholes y 7%

hacia CO₂. El incremento de temperatura hasta los 350°C muestra un incremento de la conversión de CO hasta el 80%, así como un aumento de la selectividad hacia CO₂ del 23%. La selectividad hacia hidrocarburos disminuye hasta el 66%, y la selectividad hacia alcoholes cae hasta el 2%. Al reducir la temperatura de nuevo a 300°C, la conversión de CO se mantiene en un nivel similar (17%), con una selectividad hacia los diferentes productos también similar. Esto sugiere que es necesario un buen ajuste de la temperatura de reacción, ya que la cantidad total de alcoholes disminuye sustancialmente con el incremento de la temperatura. El dopaje alcalino ha tenido efectos notables en los productos obtenidos. La conversión de CO disminuye desde el 17% para FeCoCu 9/9/18 sin dopar, hasta el 10% y 6% con el catalizador dopado con Na y K, respectivamente. La selectividad hacia CO₂ se incrementa notablemente, resultando en un descenso de la selectividad hacia hidrocarburos. La selectividad hacia alcoholes se incrementa del 16% para catalizadores sin dopar, hasta el 20% y 31% para catalizadores dopados con Na y K, respectivamente. Estos resultados indican que el dopaje alcalino inhibe la actividad catalítica, pero favorece la formación de alcoholes de cadena larga.

Tabla 1. Actividad en catalizadores binarios, ternarios, FeCoCu 9/18/9 a diferentes temperaturas, y FeCoCu 9/9/18 dopado.

	FeCo	FeCu	CoCu	FeCoCu	FeCoCu 9/18/9				FeCoCu 9/9/18		
					250°C	300°C	350°C	300°C	Sin dopaje	1% Na	1% K
C _{CO} / -	0.21	0.21	0.01	0.15	0.00	0.18	0.80	0.17	0.17	0.10	0.06
S _{CO2} / -	0.04	0.16	0.04	0.09	0.00	0.07	0.23	0.08	0.05	0.32	0.25
S _{CH4} / -	0.31	0.23	0.69	0.39	0.00	0.48	0.46	0.58	0.43	0.22	0.36
S _{H2C+} / -	0.45	0.41	0.05	0.31	0.00	0.27	0.2	0.19	0.3	0.16	0.05
S _{COH} / -	0.10	0.14	0.10	0.16	0.00	0.11	0.02	0.08	0.16	0.20	0.31
S _{Otros} / -	0.02	0.02	0.00	0.03	0.00	0.03	0.01	0.02	0.02	0.05	0.03

4. Conclusiones

Los resultados muestran que la combinación de los diferentes metales tiene efectos sinérgicos positivos en la producción de alcoholes, siendo el material ternario el que presenta una mayor cantidad de alcoholes de cadena larga. También se ha observado que la temperatura tiene un efecto muy pronunciado sobre los productos obtenidos. A temperaturas inferiores a 300°C el catalizador no muestra actividad. A 300°C muestra una conversión y selectividad hacia alcoholes moderada. Aunque a 350°C se produce un incremento esperado de la conversión, se promueve la formación de hidrocarburos y CO₂. Esto indica que un incremento de la temperatura favorece la reacción WGS, y probablemente el Cu sufre cierta desactivación relacionada con la disminución de alcoholes. Los catalizadores dopados presentan una menor actividad, aumentan la selectividad hacia CO₂, pero presentan una mejora de selectividad hacia alcoholes.

Referencias

1. K.G. Fang, D.B. Li, M.G. Lin, et al, Catal. Today, 2009,147, 133-138.
2. M. Behrens, F. Studt, I. Kasatkin, et al, Science, 2012, 336, 893-897.
3. T. Ishida, T. Yanagihara, X. Liu, et al, Appl. Catal. A, 2013, 458, 145-154.

Efecto de la conductividad térmica y el espesor de capa catalítica en la síntesis de Fischer-Tropsch sobre catalizadores estructurados

David Merino^{a*}, Oihane Sanz^a, Ane Egaña^a, Mario Montes^a

^a Dpto. de Química Aplicada, Facultad de Química, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), San Sebastián, España.

*Autor principal: david.merino@ehu.eus

1. Introducción

La baja actividad específica (TOF) de los catalizadores de cobalto convencionales para la síntesis de Fischer-Tropsch (SFT) obliga a maximizar la carga catalítica en los reactores de lecho fijo para aumentar así la productividad volumétrica. Sin embargo, la elevada pérdida de carga a través del lecho, las limitaciones difusionales y su baja capacidad de transmisión de calor los convierten en sistemas poco eficientes para la SFT, especialmente, dada la extremada exotermicidad del proceso ($\Delta H_R = -165$ kJ/mol). La generación de puntos calientes puede dar lugar a problemas de seguridad, desactivación del catalizador y favorecer la formación de hidrocarburos ligeros, especialmente metano¹. Por otro lado, la estructuración del catalizador en monolitos metálicos puede evitar los problemas de difusión externa e interna con una pérdida de carga prácticamente despreciable, gracias a su elevada fracción hueca. Además, debido a la mayor conductividad térmica del sustrato estructurado, presentan un excelente comportamiento en reacciones altamente endo o exotérmicas². Estas estructuras incrementan la transmisión de calor radial por conducción, algo inexistente en los lechos fijos de partículas. En este trabajo se ha estudiado el efecto de la aleación del sustrato estructurado y del espesor de la capa catalítica en la SFT con catalizadores estructurados.

2. Experimental

Se prepararon monolitos cilíndricos alternando láminas metálicas lisas y corrugadas de diferentes aleaciones: Fecralloy® (MFec) y aluminio (MAI), con un diámetro de 16 mm y una longitud de 30 mm. Se fabricaron con diferentes densidades de celda: tipo R1, con 2200 cpsí (celdas por pulgada cuadrada) y tipo R4, con 275 cpsí. Sobre ellos se depositó un catalizador de 20%Co-0,5%Re/Al₂O₃ mediante la técnica de recubrimiento por inmersión. Se emplearon diferentes cargas catalíticas, dando lugar a distintos espesores de capa (δ), ver Tabla 1. Además se registró el gradiente térmico radial (ΔT_R) y se calculó la conductividad térmica radial efectiva ($k_{r,ef}$) para cada catalizador estructurado, adaptando el modelo de Groppi y cols.³. Finalmente, los catalizadores estructurados se probaron en un reactor tubular de 17 mm de diámetro dentro de un sistema de reacción automatizado modelo Microactivity Reference de la empresa PID Eng&Tech. Las condiciones utilizadas fueron 220 °C, 20 bar y una velocidad espacial de 6 LN/g_{cat}·h de una mezcla con relación H₂/CO = 2.

Tabla 1. Características de los catalizadores estructurados empleados.

Catalizador	Carga nominal (mg)	δ (μ m)	ΔT_R (°C)	$k_{r,ef}$ (W/m·K)
MFecR1	450	5	1	2
	1000	16	2	
	2000	27	4	
MFecR4	450	16	2	0,8
	1000	44	6	
	1500	52	10	
	2000	70	30	
MAIR1	1000	16	1	28
	2000	29	2	
MAIR4	1000	52	1	10
	2000	89	3	

3. Resultados y discusión

La Figura 1 muestra los resultados de selectividad a CH_4 y C_{5+} a isoconversión ($X_{\text{CO}} = 10\%$) obtenidos en función de δ . En general, la selectividad a metano aumentó con el espesor de capa. Lo contrario se observó para la $S_{\text{C}_{5+}}$. Las tendencias de selectividad son similares hasta espesores cercanos a $50\ \mu\text{m}$. A partir de ahí, ésta depende fuertemente de la aleación, no sólo del espesor de capa. Por un lado, para los monolitos de tipo R4, de baja superficie geométrica ($200\ \text{cm}^2/\text{monolito}$), la δ oscila entre 16 y $89\ \mu\text{m}$ (Tabla 1). En particular, con una carga de $2000\ \text{mg}$ en un monolito de Fecralloy® ($\delta = 70\ \mu\text{m}$) se produjo un disparo térmico (Figura 1), alcanzándose más de $300\ ^\circ\text{C}$, un ΔT_R de $30\ ^\circ\text{C}$ y obteniendo únicamente CO_2 y CH_4 (base seca). Al contrario, usando un monolito equivalente de aluminio se observó un perfecto control de la temperatura de reacción ($\Delta T_R = 3\ ^\circ\text{C}$) sin un incremento acusado de la selectividad a CH_4 , a pesar de poseer un $\delta = 90\ \mu\text{m}$ (Figura 1). La diferencia de comportamiento se debe a un $k_{r,ef}$ un orden de magnitud mayor en monolitos R4 de aluminio ($10\ \text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$) que de Fecralloy® ($0,8\ \text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$). Por otro lado, los monolitos de tipo R1 de ambas aleaciones mostraron unos valores de selectividad similares entre sí para todo el rango de cargas utilizado. Esto se debe a que por su mayor superficie geométrica ($500\ \text{cm}^2/\text{monolito}$) se consiguen elevadas conductividades térmicas efectivas ($2 - 28\ \text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$) y capas de bajo espesor ($5 - 29\ \mu\text{m}$). A pesar de ello, sí se observa un mayor ΔT_R al depositar $2000\ \text{mg}$ en Fecralloy® ($4\ ^\circ\text{C}$) que en aluminio ($2\ ^\circ\text{C}$, Tabla 1).

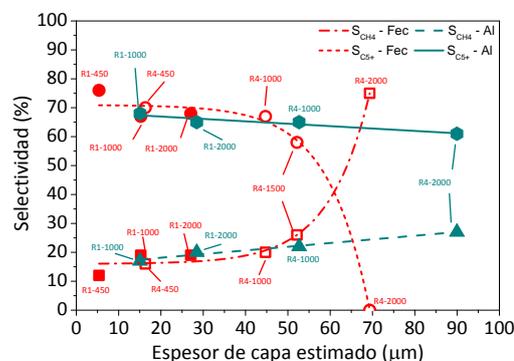


Figura 1. Selectividad a metano y a C_{5+} en función del espesor de capa estimado.

4. Conclusiones

La intensificación de la SFT exige maximizar la eficiencia en la transmisión de calor de los reactores. Esto permite aumentar la productividad volumétrica aumentando la carga catalítica del reactor. El uso de catalizadores estructurados en monolitos metálicos permite una importante mejora del control térmico, siempre y cuando la $k_{r,ef}$ conseguida sea elevada. Para ello se puede emplear un sustrato metálico con conductividad térmica media (Fecralloy®) pero elevada densidad de celda ($2000\ \text{cps}$), pero si la densidad de celda es baja ($200\ \text{cps}$) es estrictamente necesario un material altamente conductor como el aluminio para garantizar el control de la temperatura de reacción.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Gobierno Vasco (IT1069-16) y al MINECO/FEDER (ENE2015-66975-C3-3-R y CTQ2015-73901-JIN) por su financiación. D. Merino agradece a la Universidad del País Vasco por la beca predoctoral recibida (UPV/EHU 2012).

Referencias

1. E. Asalieva y cols, Applied Catal. A: General. 505 (2015) 260-266.
2. G. Groppi y E. Tronconi, Catalysis Today, 105 (3-4) (2005) 297-304.
3. G. Groppi y E. Tronconi, Chemical Engineering Science, 55 (12) (2000) 2161-2171.

Selective, stable and active Ni-based catalysts for low temperature alkene dimerization via capillary condensation

Iker Agirrezabal-Telleria^{a,b}, Enrique Iglesia^{b,*}

^aDepartment of Chemical and Environmental Engineering, University of the Basque Country, Bilbao, Spain.

^bDepartment of Chemical and Biomolecular Engineering, University of California at Berkeley, Berkeley, CA, USA.

*Corresponding author: iglesias@berkeley.edu

1. Introduction

Selective olefin dimerization forms valuable monomers and intermediates for the synthesis of longer linear or branched alkenes¹. Homogeneous catalysts and Ni-MOFs require excess aluminoxane activators to form metal-alkyl intermediates². Dimerization pathways and the nature of active Ni sites, as exchanged on H⁺ sites on aluminosilicate solids, remain controversial. Severe catalyst deactivation has precluded detailed systematic studies that determine and mechanistically interpret the kinetics of primary and secondary alkene reactions^{1,3}. This study reports unprecedented dimerization rates and selectivity on Ni active sites dispersed on Al-MCM-41 at sub-ambient temperatures without detectable deactivation or the presence of activators. Such unique reactivity and stability, conferred by the presence of liquid alkene reactants within MCM-41 pores, allow to identify kinetically relevant Ni sites and to obtain accurate kinetic measurements of dimerization rates and their rigorous mechanistic interpretation.

2. Materials and Methods

Ni-exchanged MCM-41 catalysts were prepared using Al-MCM-41 (Si/Al=40) after stirring 0.05-0.50 M Ni(NO₃)₂·6H₂O solutions in deionized water at 353 K for 24 h. Samples were filtered, treated in ambient air at 373 K and in flowing air at 823 K for 1 h. Catalytic data were measured on 0.1-8.0 %wt. Ni samples in a packed-bed tubular reactor at differential conversions with product analysis by gas chromatography.

3. Results and discussion

Ni active sites present as exchanged cations in Al-MCM-41 selectively dimerize ethene to 1-butene (1-C₄), propene to hexenes (C₆) and 1-butene to octenes (C₈) at 258 K, and show unprecedented alkene dimerization turnover rates (per Ni) and much more stable performance than at higher temperatures or on Ni-MOF catalysts that also require excess aluminoxane activators (Table 1). Dimerization first-order deactivation constants (k_d) increase at a given alkene (P/P_{sat}) as reactant alkene chain is increased (Fig. 1, left panel). The filling of uniform pores (smaller than 2 nm) by liquid ethene, propene or 1-butene as pressure increases leads to stable rates, unattainable without intrapore liquids, reducing k_d to essentially zero. Such unique properties are conferred by intrapore liquids that preferentially solvate the transition states (TS) that mediate the desorption of oligomers before further growth. Such stability allows accurate kinetic measurements of dimerization rates and their mechanistic interpretation, as well as the unequivocal attribution of reactivity to exchanged Ni, in the form of $\{Ni^{2+}-(OH)\}^+$, that coexist with other Ni species within Al-MCM-41 channels. The formalisms of transition state theory applied to thermodynamically non-ideals systems accurately describe intrinsic reactivity by rigorously accounting for the chemical potential and fugacity coefficients of reactants and C-C bond TS. Instead, the rate differences between 258 and 448 K (shown for ethene on Fig. 1, right panel) reflect the fast deactivation of Ni sites (3 h mean life) at higher temperatures, for which the absence of intrachannel liquids favors sequential chain growth.

Table 1. Comparison of this work and previous alkene dimerization Ni-based catalyst studies (shown as ref.).

Alkene	Catalyst	%wt. Ni	Temperature (K)	Pressure (MPa)	Dimerization rates ($\text{mol}_{\text{alkene}} \text{mol}_{\text{Ni}}^{-1} \text{h}^{-1}$)	% mol ^a (primary dimers)	Ref.
Ethene	Ni-MCM-41	0.2	258	3.0	38900	92 (1-C ₄)	This
	Ni-MCM-41	2.0	423	3.5	15700	45 (1-C ₄)	1
	Ni-MOF	2.0	283	1.5	10400	94 (1-C ₄)	2
Propene	Ni-MCM-41	0.2	258	0.4	2400	96 (C ₆)	This
	Ni-Na-MCM-41	0.6	453	0.5	480	51 (C ₆)	3
1-butene	Ni-MCM-41	0.2	258	0.06	61	95 (C ₈)	This
	Ni-SiAl	0.6	353	2.0	156	-	4

^a Mol % of 1-butene (1-C₄) within butene products, and primary dimer hexenes (C₆) and octenes (C₈) within all products.

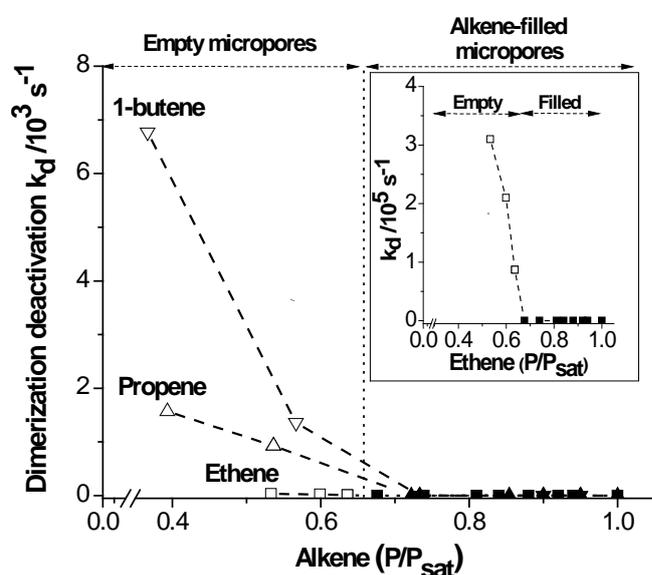


Figure 1. (left) Alkene dimerization deactivation constants (k_d) at 258 K as a function of approach to saturation pressure (ethene k_d values amplified). (right) Ethene dimerization rate dependence on ethene pressure on liquid- (■) and gas-filled pores (□, ○).

1-C₄ selectivity extrapolates to 100% at zero ethene conversion at 258 K, consistent with 1-C₄ as the primary C-C bond formation product from ethene. 1-C₄ isomerizes to linear 2-C₄ on Ni sites and without the involvement of residual H⁺ sites at 258 K. At higher temperatures, however, 1-butene isomerizes on H⁺ and results in lower 1-C₄ selectivity. The presence of intrapore liquid alkenes preferentially solvates the transition state that mediates the desorption of primary alkenes before further isomerization or oligomerization, and thus increases primary dimer selectivity from ~50% (>400 K) to >90% (258 K).

4. Conclusions

The unprecedented stabilization of Ni sites, conferred by capillary alkene condensation at sub-ambient temperatures, allows accurate analyses of alkene dimerization rate kinetics and their rigorous mechanistic interpretation. These results provide one of the most compelling demonstrations to date of the role of a liquid phase in altering reactions pathways through selective stabilization of specific transition states.

References

1. R. D. Andrei, M. I. Popa, F. Fajula, V. Hulea, *J. Catal.* 323 (2015) 76.
2. J. Canivet, S. Aguado, Y. Schuurman, D. Farrusseng, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 4195.
3. A. N. Mlinar, S. Shylesh, C. Ho, A. T. Bell, *ACS Catal.*, 4 (2014) 337.
4. J. Rabeah, J. Radnik, V. Briois, D. Maschmeyer, G. Stochniol, S. Peitz, H. Reeker, C. Fontaine, A. Brückner, *ACS Catal.* 6 (2016) 8224.

Oxidación selectiva de *n*-octanol sobre catalizadores de nano oro soportado en CeO₂: Efecto de la carga metálica

E. Pakrieva^{a,b}, P. Pérez-Bailac^a, E. Kolobova^b, L. Pascual^a, A. Martínez Arias^a, A. Pestryakov^b, Y. Kotolevich^c, N. Bogdanchikova^c, V. Cortés Corberán^{a,*}

^a Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP), CSIC, Madrid, España

^b Universidad Politécnica de Tomsk (TPU), Tomsk, Rusia

^c Centro de Nanociencias y Nanotecnología, UNAM, Ensenada, Mexico

*vcortes@icp.csic.es

1. Introducción

La oxidación selectiva de los alcoholes grasos a los correspondientes aldehídos, ácidos y ésteres permitiría sintetizar productos de alto valor para los sectores farmacéutico, agroquímico y de química fina [1]. Pero estos alcoholes, que son alifáticos, primarios y no activados, son los más difíciles de oxidar selectivamente y hacerlo de modo sostenible es un reto aún mayor. Los catalizadores de oro han sido muy estudiados para procesos sostenibles de oxidación de alcoholes en fase líquida, debido a la muy alta actividad de las nanopartículas de oro (NPs Au), pero su uso con este tipo de alcoholes ha recibido poca atención [1]. Se ha reportado la influencia de varios de los parámetros que regulan sus propiedades catalíticas (condiciones de reacción, naturaleza del soporte) [2-4]. En trabajos previos, usando *n*-octanol como molécula modelo los alcoholes grasos hemos investigado el efecto de la modificación del soporte como herramienta para mejorar su desempeño catalítico [5,6]. En este trabajo investigamos el efecto del contenido de oro en catalizadores Au/CeO₂ sobre sus propiedades catalíticas para oxidación selectiva de *n*-octanol, el efecto de los pretratamientos redox y la naturaleza de los centros activos de oro para la reacción.

2. Experimental

Se usó CeO₂ (nanopolvo con tamaño de partícula <50 nm, pureza 99,95%, Aldrich) como soporte. Los catalizadores se prepararon depositando el oro (con cargas nominales: 0,5, 1, 2 and 4 % en peso) a partir de soluciones acuosas de HAuCl₄×3H₂O por deposición-precipitación (DP) con urea [7], seguido de secado al vacío a 80°C por 2 h. Los catalizadores se caracterizaron mediante UVvis, XRD, BET, HRTEM y DRIFTS de adsorción de CO. La oxidación catalítica de *n*-octanol se estudió a 80 °C y presión atmosférica durante 6 h, usando 0.1 M *n*-octanol en *n*-heptano sin añadir base, razón molar *n*-octanol/Au = 100, y 30 mL/min O₂. Antes del ensayo, las muestras de catalizador se trataron en corriente de H₂ (pretratamiento reductor) de O₂ (pretratamiento oxidante) at 300°C. Reactivos y productos se analizaron mediante CG, usando una columna capilar DB Wax y un detector FID.

3. Resultados y discusión

En las suaves condiciones de reacción usadas, los catalizadores sin pretratamiento fueron prácticamente inactivos, pero la actividad de cada catalizador aumentó tras los pretratamientos con O₂ o H₂, produciendo similares conversiones tras ambos. Sorprendentemente, la actividad catalítica disminuyó al aumentar el contenido de oro (Fig. 1). El producto principal fue octanal, cuya selectividad disminuyó con la conversión

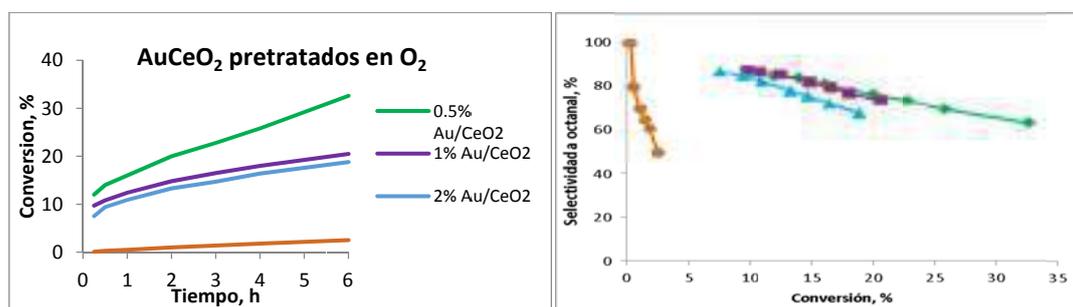


Figure 1. Oxidación of 1-octanol tras tratamiento en O₂ (300 C, 1 h): Efecto de la carga de Au en la conversión (i.) y selectividad (d.).

por formación del éster (fig.1, der.). Solo se detectó formación de trazas del ácido con 0,5%Au/CeO₂. No se encontraron diferencias significativas en áreas BET, fases cristalinas presentes (sólo CeO₂ cúbica), o distribución de tamaños de partícula; sólo en los espectros UV DRS (Fig. 2) donde, además de las bandas de resonancia del plasmón (a 550-600 nm), asignadas a NPs Au, que crecen con la carga de Au, se observan picos de absorción intensos (a 200-400 nm) debidos a transiciones electrónicas entre orbitales moleculares de clusters atómicos pequeños, p.ej., Au_n^{δ+}, n<10 [8], relativamente más intensos para el 0.5%Au/CeO₂.

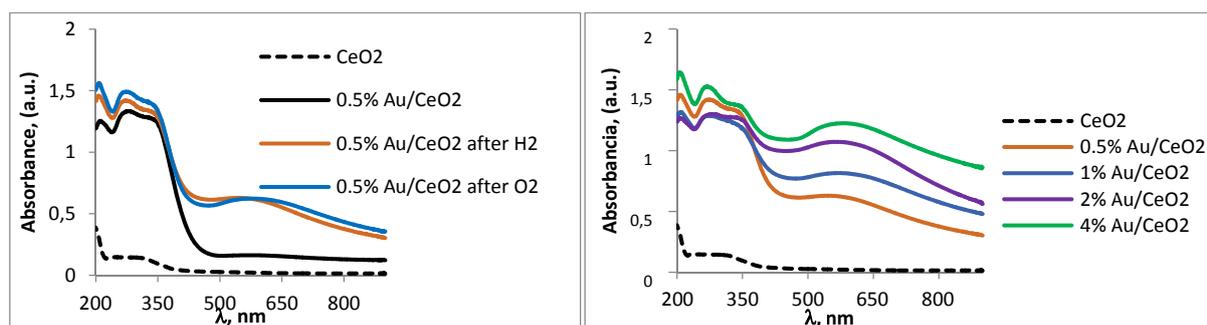


Figura 2. UV DRS del soporte y catalizador 0.5 % Au/CeO₂ en varios estados (izq), y de los catalizadores tratados prerreducidos.

4. Conclusiones

La menor actividad de los catalizadores Au/CeO₂ en la oxidación de octanol al aumentar la carga de Au excluye las nanopartículas de Au metálico como centros activos, pues éstas aumentan con la carga de Au. Por exclusión, esto indica que los clusters atómicos Au_n^{δ+}, n<10, de tamaño subnanométrico, no detectables por HR TEM, son los centros activos, cuya fuerte interacción con el soporte hace que su máxima dispersión se alcance ya a bajas cargas de Au (0.5% en peso). Al aumento posterior de la carga iría ocluyendo estos centros, al ir agregándose en las nanopartículas de oro, que no son activas sino meros espectadores.

Referencias

1. V. Cortés Corberán, M.E. González-Pérez, S. Martínez-González, A. Gómez-Avilés, *Applied Catal. A, General*, 474 (2014) 211-223.
2. T. Ishida Y. Oghihara, H. Ohashi, T. Akita, T. Honma, H. Oji, M. Haruta, *ChemSusChem*, 5 (2012) 2243 - 2248.
3. V. Cortés Corberán, A. Gómez-Avilés, S. Martínez-González, S. Ivanova, M.I. Dominguez, et al., *Catal. Today* 238 (2014) 49 - 53.
4. Y. He, J. Feng, G. L. Brett, Y. Liu, P. J. Miedziak, et al. *ChemSusChem* 8 (2015), 3314 – 3322.
5. Y. Kotolevich, E. Kolobova, G. Mamontov, E. Khramov, J.E. Cabrera Ortega, et al. *Catal. Today*, 278 (2016) 104-112
6. Y. Kotolevich, E. Kolobova, E. Khramov, M. H. Farías, Ya. Zubavichus, H. Tiznado, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.* (2017) en prensa.
7. M. Date, Y. Ichihashi, T. Yamashita, A. Chiorino, F. Boccuzzi, M. Haruta, *Catal. Today* 72 (2002) 89–94.
8. R. Lamber, S. Wetjen, G. Schulz-Ekloff and A. Baalman, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 13834.

Oligomerización de olefinas con zeolitas nano-BETA

M.R. Diaz-Rey, R. Martínez-Franco, C. Paris, M. Moliner, C. Martínez*, A. Corma*

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

**acorma@itq.upv.es, cmsanche@itq.upv.es*

1. Introducción

La oligomerización de olefinas ligeras representa una importante ruta industrial para la producción sostenible de combustibles líquidos sintéticos libres de azufre y aromáticos, tales como gasolina y diésel ¹. Además, el interés de este proceso radica en su versatilidad, pudiendo aprovechar corrientes de bajo valor añadido en refinería o empleando olefinas obtenidas a partir de fuentes renovables. La oligomerización de alquenos de bajo peso molecular se consigue con el uso de catalizadores ácidos, y entre ellos las zeolitas han demostrado ser adecuadas para obtener destilados medios de alta calidad. Sin embargo, estos catalizadores presentan problemas difusionales, lo que conlleva a un enriquecimiento de oligómeros pesados en los microporos que provoca la desactivación del catalizador. Por ello, para mejorar la selectividad a los productos deseados y reducir la velocidad de desactivación del catalizador se requiere del diseño de catalizadores con una acidez y propiedades texturales óptimas².

En este trabajo se ha evaluado la actividad catalítica de zeolitas Beta nanocristalinas en el proceso de oligomerización de penteno.

2. Experimental

Las zeolitas Beta nanocristalinas (10-20nm) se han sintetizado en condiciones hidrotermales empleando como agente director de estructura (ADE) un compuesto orgánico dicatiónico alquilado ³. Se han obtenido nanobetas con relación Si/Al de 15 y 30 en medio alcalino (OH) y en medio fluoruro (F), con rendimientos a sólido superiores al 90%. Los catalizadores se han caracterizado mediante ICP, DRX, FT-IR, SEM, RMN y XPS, y han sido estudiados en el proceso de oligomerización de olefinas empleando un reactor de lecho fijo acoplado a un cromatógrafo de gases VARIAN CP-3800 y utilizando penteno:heptano (60:40) como alimento. Los experimentos se han llevado a cabo a 200°C y 40 bar modificando el tiempo de contacto entre 0,07 y 0,13h. Los productos líquidos se recogen a la salida del cromatógrafo y se analizan mediante destilación simulada siguiendo la norma ASTM-D2887, empleando un cromatógrafo BRUKER 450GC.

3. Resultados y discusión

En la tabla 1 se presentan algunos de los resultados de caracterización de los catalizadores sintetizados, así como de la zeolita Beta comercial (CP811, Zeolyst) a efectos comparativos. Cabe destacar que las zeolitas Beta nanocristalinas sintetizadas poseen un área BET y un área externa superior a la del catalizador comercial. Por otro lado, la densidad de centros ácidos Brønsted de las nanoBetas sintetizadas es menor en comparación a la comercial, medida determinada mediante espectroscopia de FTIR combinada con la adsorción/desorción de piridina incrementando la temperatura (150°C, 250°C y 350°C).

En la figura 1 se muestran los resultados de la conversión de penteno para un tiempo de contacto de 0,13h de los catalizadores objeto de estudio. Se observa como las zeolitas Beta-15-OH, Beta-30-OH y Beta-15-F, con menor tamaño de cristal, son las que presentan mayor actividad inicial en comparación con la zeolita Beta-30-F y la zeolita comercial CP811. En cuanto a los productos obtenidos, la mayor parte de los oligómeros pertenecen a las fracciones en el rango de la gasolina y del diésel, no registrándose productos de craqueo.

Tabla 1. Caracterización de los catalizadores empleados

Catalizador	Si/Al) _{ICP}	A _{BET} (m ² /g)	S _{ext} (m ² /g)	V _{microporo} (cm ³ /g)	Acidez μ molpir/g	Tamaño cristal (nm)
Beta-15-OH	15	757	490	0,15	146	10-20
Beta-30-OH	31	738	429	0,14	110	10-20
Beta-15-F	16	719	397	0,15	163	10-20
Beta-30-F	30	568	241	0,16	71	30-40
CP811	11	580	203	0,18	220	30-40

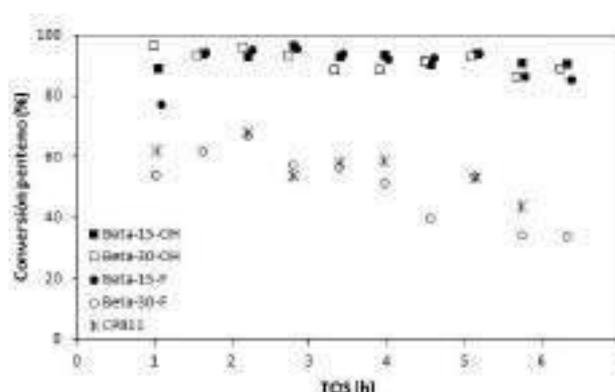


Figura 1. Conversión de penteno ($\tau=0,13h$, $200^{\circ}C$, $P=40bar$)

4. Conclusiones

Se ha conseguido sintetizar zeolitas Beta con tamaño de cristal pequeño, adecuadas para la obtención de combustibles líquidos sintéticos en el proceso de oligomerización de pentenos. Los resultados demuestran que una densidad controlada de centros activos Brønsted combinado con un tamaño de cristal pequeño permite alcanzar una elevada conversión de pentenos así como una mayor estabilidad frente a la desactivación con el tiempo de reacción (TOS).

Referencias

1. C. Martínez A.Corma, Coord. Chem. Rev. 255 (2011) 1558-1580
2. O. Muraza, Ind. Eng. Chem. Res. 54 (2015) 781-789
3. R. Martínez-Franco, C. París, M.E. Martínez-Armero, C. Martínez, M. Moliner, A. Corma, Chem. Sci. 7 (2016) 102-108

Síntesis de TiO₂ de porosidad jerárquica para su uso en la fotooxidación de propeno

Javier Fernández Catalá, Ángel Berenguer-Murcia, M. Ángeles Lillo Ródenas, Diego Cazorla

Amorós*

^a Instituto de Ciencia Materiales y Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Ap. 99, E-03080 Alicante, España.

*Autor principal: cazorla@ua.es

1. Introducción

La eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) a baja concentración es un tema de gran interés, debido a que estos compuestos son muy perjudiciales para el medio ambiente y la salud humana. Entre los diferentes COVs, el propeno se considera un gas altamente contaminante, ya que es uno de los causantes del smog fotoquímico¹. Una forma novedosa de eliminar este contaminante es mediante la fotocatalisis heterogénea que puede realizarse a temperatura ambiente y presiones atmosféricas. Un material intensamente estudiado para procesos fotocatalíticos es el óxido de titanio (TiO₂). Este presenta elevada estabilidad fotoquímica, además de ser abundante y barato. En los últimos años se encuentran estudios, donde se modifica la síntesis del TiO₂ con la finalidad de optimizar las propiedades de este material (área superficial, tamaño y estructura de poros, tamaño de cristal, proporción anatasa rutilo) y así mejorar su actividad fotocatalítica². Por otro lado, este material se puede preparar con distintas nanoestructuras y conformaciones, entre las que destacan las películas delgadas porosas.³

Con lo expuesto anteriormente, en este trabajo se han desarrollado rutas de síntesis de fotocatalizadores de TiO₂ con porosidad jerárquica con el propósito de poder adaptar estas rutas a la preparación de fotocatalizadores con distintas conformaciones.

2. Experimental

En este trabajo se ha modificado la síntesis de W. Zhu et al³, con la finalidad de obtener titanias micro-, meso- y macroporosas con elevada actividad fotocatalítica, mediante la descomposición de la urea. La síntesis que se realizó en este trabajo es la siguiente. Inicialmente se pesaron 5 g del precursor de titanio (Tetrabutóxido de titanio o TTB) que se disuelven en 7,9 g EtOH. La disolución se dejó en agitación durante 10 minutos ("disolución A"). A continuación se pesaron 1,6 g HAc Glacial, 0,3 g de Pluronic P127, 1,6 g de H₂O, 7,9 g EtOH, 0,4 g de Formamida y 0,4 g de Urea. La disolución se dejó en agitación durante 10 minutos ("disolución B"). La "disolución B" se añade gota a gota sobre la "disolución A" en agitación. Rápidamente se trasvasó la disolución resultante a un autoclave y se calentó a 60 °C durante 24h para favorecer la formación del gel. Seguidamente la temperatura se aumentó a 120 °C durante 24 horas, para favorecer la descomposición de la urea. Las muestras obtenidas se calcinaron a distintas temperaturas. La nomenclatura de las muestras utilizada en este trabajo es TiO₂_250 y TiO₂_500 para las muestras calcinadas a 250 y 500 °C respectivamente. Además, a efectos comparativos, se ha utilizado el TiO₂ P-25 (Titania comercial).

Los materiales sintetizados en este trabajo se caracterizaron mediante SEM, TEM, DRX, TG e Isotermas de adsorción de nitrógeno a 77K. Los experimentos de fotocatalisis se realizaron en un reactor de cuarzo de

lecho fijo en el que se introdujo el fotocatalizador, haciendo pasar una mezcla de 100 ppm de propeno en aire sintético con un caudal de 30 mL/min, irradiando con una lámpara de UV ($\lambda=365$ nm) hasta alcanzar un régimen estacionario.

3. Resultados y discusión

Los resultados más relevantes obtenidos de este trabajo se presentan en la Tabla 1. En ella se comparan las muestras calcinadas a dos temperaturas, apreciándose que al aumentar la temperatura de calcinación ocurre un aumento en el tamaño medio de cristal debido a la sinterización de las partículas de TiO_2 , que también conlleva una disminución del área superficial específica. Se aprecia que la muestra calcinada a 250 °C presenta una mesoporosidad más desarrollada y además exhibe una mayor conversión de propeno que la calcinada a 500 °C. Dado que la muestra TiO_2 _250 exhibe una mesoporosidad más desarrollada que la Titania P25 comercial, una conversión similar de propeno en condiciones de reacción y que se prepara en unas condiciones suaves, esta muestra resulta interesante para la preparación de distintas conformaciones.

Tabla 1. Propiedades texturales y actividades fotocatalíticas de los materiales sintetizados en polvo.

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	$V_{\text{DR,N}_2}$ (cm^3/g)	$V_{\text{t}(0,95)}$ (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)	Tamaño de cristal (nm)	Conversión propeno (30 mL/min) / CO_2 (%)
TiO_2 _250	212	0,08	0,42	0,34	7	62
TiO_2 _500	102	0,04	0,27	0,23	16	55
TiO_2 P-25	55	0,02	0,18	0,16	20	62

4. Conclusiones

Se ha desarrollado una estrategia de síntesis de TiO_2 de porosidad jerárquica que permite obtener materiales meso-macroporosos para su aplicación como fotocatalizadores en la eliminación de propeno. La muestra TiO_2 _250 presenta una elevada fotoactividad en polvo para la fotooxidación del propeno, similar a la P-25 (TiO_2 comercial), indicando que la muestra TiO_2 _250 es interesante para la preparación de fotocatalizadores con distintas conformaciones, tanto en forma de recubrimiento como de relleno, en soportes de distinta estabilidad química y térmica y con diferentes escalas de tamaño.

Agradecimientos

Los autores agradecen al MINECO (proyectos CTQ2015-66080-R MINECO/FEDER) y a la Generalitat Valenciana (PROMETEOII/2014/010) por la financiación recibida.

Referencias

1. M.A. Lillo-Ródenas, N. Bouazza, A. Berenguer-Murcia, J.J. Linares-Salinas, P. Soto, A. Linares-Solano, *Applied Catalysis B: Environmental* 71 (2007) 298–309.
2. M. Ouzzine, M.A. Lillo-Ródenas, A. Linares-Solano, *Applied Catalysis B: Environmental* 134-135 (2013) 333–343.
3. Gregorio F. Ortiz, Ángel Berenguer-Murcia, Marta Cabello, Diego Cazorla-Amorós, José L. Tirado, *Electrochimica Acta* 166 (2015) 293–301
4. Wenjun Zhu, Hui Yang, Yuan Xie, Sai Sun, Xingzhong Guo, *Materials Research Bulletin* 73 (2016) 48–55.
5. J. García-Aguilar, I. Miguel-García, Á. Berenguer-Murcia, D. Cazorla-Amorós, *Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 22506–22518.

Efecto de la coalimentación de HDPE con VGO sobre los rendimientos y propiedades de la fracción gasolina en el craqueo catalítico en condiciones de FCC

E. Rodríguez,^{1,*} Á. Ibarra,¹ R. Palos,¹ F.J. Vela,¹ J. Bilbao,¹ J.M. Arandes¹

¹ Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Dpto. Ingeniería Química, Apdo. 644, 48080, Bilbao (España)

*E. Rodríguez: elena.rodriguez@ehu.es

1. Introducción

Gracias a su versatilidad el polietileno de alta densidad (HDPE) es una de las materias primas más utilizadas en la fabricación de productos plásticos. Sin embargo, debido a su carencia de biodegradabilidad este termoplástico contribuye de forma significativa al problema de la gestión de residuos municipales. Según Kumar y cols.¹ la degradación catalítica de HDPE conduce principalmente a compuestos correspondientes a los intervalos de destilación de los gases licuados de petróleo (LPG) y la gasolina. En este sentido, el craqueo de HDPE disuelto en gasóleo de vacío (VGO) es una estrategia que ofrece buenas perspectivas para la valorización de este residuo a gran escala². El objetivo de este trabajo es estudiar como influye el HDPE sobre la distribución de los productos de su craqueo junto con VGO en condiciones de operación propias de las unidades de craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC) de las refinerías.

2. Experimental

Para llevar a cabo este estudio, se efectuaron 2 baterías de ensayos, usando como alimentación: una mezcla de HDPE (5 % m.) + VGO y VGO. Las reacciones de craqueo catalítico se realizaron en un reactor simulador de Riser en el intervalo de condiciones de operación de la unidad FCC: temperatura, 500-560 °C; relaciones catalizador/alimentación (C/O), 3-7 $\text{g}_{\text{Cat}} \cdot \text{g}_{\text{Alim}}^{-1}$ y; tiempo de contacto, 6 s, usando en todos los casos un catalizador comercial equilibrado de FCC. Los productos de reacción se identificaron mediante GC-MS y posteriormente en cada ensayo se analizaron mediante GC en línea y TGA (coque), agrupándolos en los siguientes "lumps": gases secos (C₁-C₂), gases licuados (LPG, C₃-C₄), gasolina (C₅-C₁₂), aceite de ciclo ligero (LCO, C₁₃-C₂₀), aceite de ciclo pesado (HCO, C₂₀₊) y coque.

3. Resultados y discusión

Las mayores diferencias entre las conversiones y los rendimientos alcanzados en el craqueo de la mezcla y el VGO se producen en las condiciones de operación de menor (500 °C, 3 $\text{g}_{\text{Cat}} \text{g}_{\text{Alim}}^{-1}$) y mayor severidad (560 °C, 7 $\text{g}_{\text{Cat}} \text{g}_{\text{Alim}}^{-1}$), y las menores diferencias en las condiciones de severidad media (530 °C y 5 $\text{g}_{\text{Cat}} \text{g}_{\text{Alim}}^{-1}$). La disminución del rendimiento de HCO (Figura 1) es menos pronunciada (menor pendiente) en el craqueo de la mezcla que en el del VGO, lo que puede atribuirse a la dificultad para el craqueo del HDPE (de elevado peso molecular, 46.200 g mol^{-1}) en la mezcla a baja temperatura. Por el contrario, la pendiente negativa de la fracción de LCO de la mezcla es mayor que la del VGO, lo que pone de manifiesto la elevada reactividad en esta fracción, que está constituida en parte por las cadenas de oligómeros derivados del craqueo del HDPE. Los rendimientos de LPG y gasolina muestran una pendiente mayor para la mezcla, lo que indica que el HDPE en la alimentación favorece la presencia de estas fracciones, mientras que desfavorece la formación de gases secos, por lo que la principal causa del mayor rendimiento de LPG y gasolina es su

menor sobrecraqueo. En lo que se refiere al rendimiento de coque, es menor en el craqueo de la mezcla y aumenta más lentamente con el avance de la reacción, lo que puede justificarse teniendo en cuenta que la presencia de HDPE aumenta la relación H/C de la alimentación, lo que atenúa la velocidad de las reacciones de condensación del coque³.

Una pequeña concentración de HDPE (5 % m.) en la alimentación aumenta significativamente la concentración de parafinas lineales y de olefinas en el lump de gasolina, mientras que las concentraciones de isoparafinas, naftenos y aromáticos son menores. En consecuencia, en el intervalo de condiciones de operación estudiado, el octanaje de la gasolina de la mezcla es, en general, es menor que el del VGO.

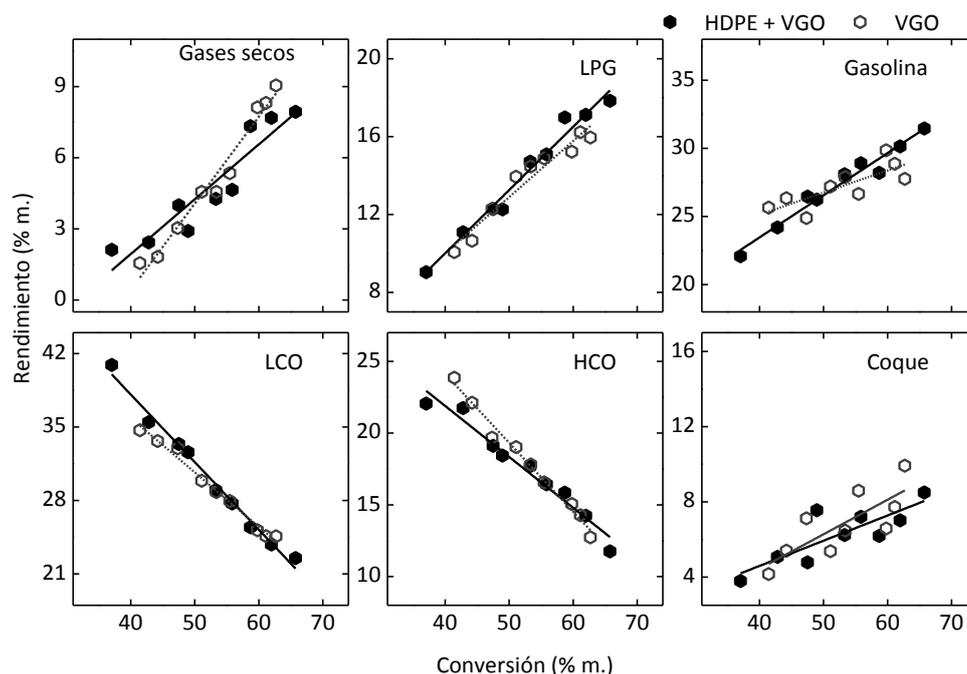


Figura 1. Comparación de la evolución de los rendimientos de las fracciones de productos del craqueo de la mezcla HDPE (5 % m.) + VGO (puntos rellenos) y de VGO (puntos vacíos) con la conversión. Condiciones de reacción: 500-560 °C; 3-7 $\text{g}_{\text{Cat}} \text{g}_{\text{Alim}}^{-1}$; 6 s.

4. Conclusiones

La presencia de HDPE en la mezcla atenúa el craqueo de los componentes pesados del VGO y las reacciones de sobrecraqueo, aumentando los rendimientos de LPG, gasolina y LCO, y aumenta la naturaleza hidrogenada de la alimentación, disminuyendo el rendimiento de coque, lo que a su vez reduce la desactivación del catalizador. En las condiciones de craqueo del FCC, la incorporación de una pequeña concentración de HDPE al gasóleo favorece el craqueo selectivo de parafinas lineales y de olefinas, aumentando su concentración en el lump de gasolina y por ende, la olefinidad de esta fracción. Por el contrario, disminuyen los índices de isoparafinidad y aromaticidad. En consecuencia, su incorporación al pool de gasolina exige un hidrotratamiento menos severo que el de la fracción gasolina derivada del VGO.

Referencias

1. S. Kumar, A.K. Panda, R.K. Singh, *Resour. Conserv. Recycl.* 55 (11) (2011) 893-910.
2. S.H. NG, *Energy Fuels* 9(2) (1995) 216-224.
3. H.S. Cerqueira, G. Caeiro, L. Costa, F. Ramôa Ribeiro, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 292 (2008) 1-13.

Catalizadores basados en vanadil fosfatos de Fe soportados sobre Al_2O_3 para la deshidrogenación oxidativa del etano a etileno

Ivan Baldeón,^{a,*} Gino Picasso,^a Rosario Sun Kou^b

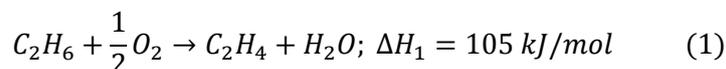
^a Laboratorio de Investigación de Físicoquímica (LABINFIS). Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú.

^b Sección Química. Departamento de Ciencias. Pontificia Universidad Católica del Perú, Lima, Perú

*Autor principal: ivan.baldeon.ib@gmail.com

1. Introducción

El etileno es producido por craqueo a vapor a partir de etano (C_2H_6) que tiene limitaciones de operación como altas presiones y temperaturas y la formación de coque [1]. Una alternativa prometedora frente a la tradicional es la deshidrogenación oxidativa (ODH) de etano que ofrece ventajas tales como el tiempo de contacto corto, operación adiabática y reducidos volúmenes de reactor [2]. En el proceso de ODH de etano las reacciones son irreversibles y exotérmicas y se basa en la reacción (1):



Una intensa actividad de investigación se ha realizado para desarrollar catalizadores ODH de etano orientada a la obtención de catalizadores altamente selectivos a etileno con alta conversión basándose en aspectos morfológicos, grado de aglomeración, características ácido-base, propiedades electrónicas de los catalizadores bajo condiciones de reacción, entre otros [2-3]. En particular, catalizadores basados en óxido de vanadio y fósforo han sido investigados, en las que especies V^{5+} cumplen un papel importante en la abstracción de átomos de H de alcanos [4]. Sin embargo, las fases de vanadil fosfato ($VOPO_4$, V^{5+}) han recibido aún poca atención en la deshidrogenación oxidativa de alcanos, por esto este trabajo propone estudiar la influencia de las propiedades fisicoquímicas de estas fases activas en la actividad catalítica en la ODH de etano a etileno, explorando la influencia del soporte en la selectividad a etileno, en comparación con su contraparte másico.

2. Experimental

Se sintetizaron los catalizadores másicos VOP ($VOPO_4 \cdot 2H_2O$), FeVOP(1) ($[Fe(H_2O)]_{0.1}VO_{0.9}PO_4$) y FeVOP(2) ($[Fe(H_2O)]_{0.23}VO_{0.77}PO_4$) por el método de reflujo durante 16 h de reacción siguiendo un procedimiento modificado de síntesis propuesto por Ladwig [5]; el catalizador másico FeVOP-Al(1) fue soportado en distintas proporciones sobre $\gamma - Al_2O_3$ mediante el método de impregnación húmeda seguida por evaporación del solvente; los catalizadores másicos y soportados fueron calcinados en una mufla hasta una temperatura de 550 °C mediante una rampa de calentamiento de 10°C/min.

3. Resultados y discusión

Los catalizadores másicos caracterizados por el método BET han mostrado baja área superficial (<5-9> m^2/g) con isotermas de tipo II característicos de sólidos meso-macroporosos, respecto a los soportados (<113-148> m^2/g) que muestran isotermas de tipo IV de sólidos micro-mesoporosos. La técnica TPD de NH_3 mostró que la fuerza de acidez de los catalizadores soportados tuvieron un incremento de casi el doble de sitios ácidos débiles y medios respecto al soporte $\gamma - Al_2O_3$, y de hasta 5 veces respecto a los másicos, probablemente debido a interacciones catalizador-soporte. Los resultados XRD mostraron que el compuesto de partida V_2O_5 presentó la fase ortorrómbica shcherbinaite. Los catalizadores másicos VOP presentaron picos característicos al compuesto $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ con tamaño de cristalita 7.6 nm y distancia

interplanar (d_i) de 7.6 Å, mientras que los catalizadores promovidos con Fe presentaron fases características a las especies de $[Fe(H_2O)]_x(VO)_{1-x}PO_4$, con disminución del tamaño de cristalita (2.4 nm para FeVOP(1) y 3.1 nm para FeVOP(2)) y $d_i=7.2$ Å respecto al VOP. Los catalizadores soportados presentaron picos amorfos característicos al soporte $\gamma-Al_2O_3$. Los espectros Raman de los catalizadores másicos mostraron picos pertenecientes a las vibraciones de los enlaces O-P-P, V-O, V=O. Las imágenes SEM mostraron que los catalizadores másicos tienen una morfología por capas formando aglomerados y que el tamaño de los aglomerados disminuye con el aumento de Fe en su estructura.

En la evaluación catalítica de los catalizadores, la conversión de etano a etileno se realizó 350 a 550°C, con una relación de W/F de 0.60 g.s/mL y los resultados de la selectividad en función de la conversión se obtuvieron variando la relación W/F entre 0.24 hasta 1.0 g.s/mL a 500°C (Figura 1); los resultados mostraron que los catalizadores másicos tuvieron una baja conversión y que sus propiedades catalíticas fueron mejoradas con el soporte catalítico. En particular, la muestra soportada FeVOP-Al (1:10) presentó mejores resultados con un 46.82 % de conversión y 27.32 % de selectividad a etileno y sus propiedades catalíticas son atribuidas a la dispersión de las fases activas en el soporte, a interacciones catalizador-soporte, y a los sitios activos provenientes de los sitios ácidos causados por los enlaces V-O y Fe-O que mediante un efecto sinérgico mejoraron las propiedades de conversión y selectividad.

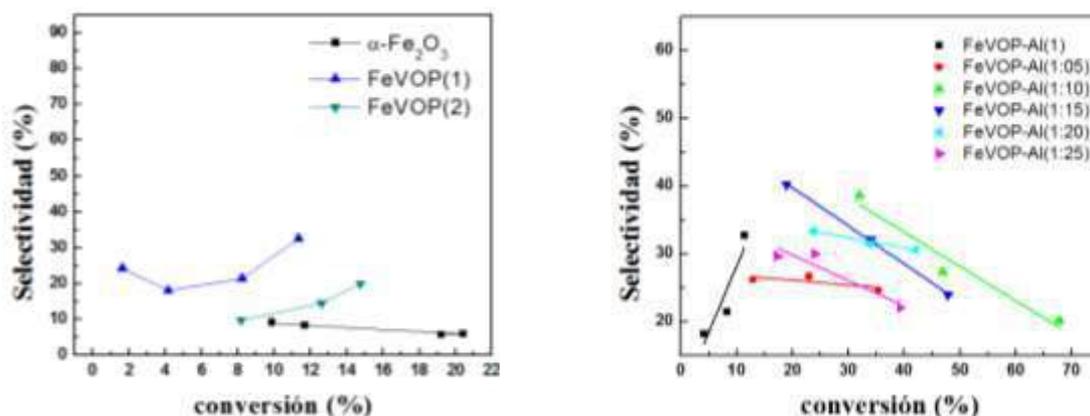


Figura 1. Selectividad del etano a etileno en función de la conversión de los catalizadores másicos (izquierda) y de los catalizadores soportados (derecha).

4. Conclusiones

La influencia del soporte $\gamma-Al_2O_3$ en los catalizadores preparados basados en hierro vanadil fosfato permitió la formación de centros activos y selectivos a etileno, como consecuencia de la formación de sitios ácidos débiles e intermedios y a interacciones catalizador-soporte que incrementó drásticamente la selectividad de reacción a etileno a 12,8 % (FeVOP-Al (1:10)), frente al catalizador FeVOP másico que fue de 2.1 %.

Referencias

1. F. Cavani F., F. Trifiró, Catal. Today 24 (1995) 307-313.
2. C. Gartner, A. Van Vee, J. Lercher, ChemCatChem. 5 (2013) 3197-3198.
3. L.K. Leong, K.S. China, Applied Catalysis A: General 415– 416 (2012) 53– 58.
4. W. Weng, R Al Otaibi, M. Alhumaimess. Chem. 21 (2011) 16136–16146.
5. M.P. Casaletto, L. Lisi, G. Mattogno, P. Patrono, G. Ruoppolo, G. Russo. Appl. Catal. A 226 (2002) 41-48.

Recent Advances in the Production of Olefins and Aromatics

Paul Barger

Honeywell UOP, Des Plaines, IL USA

paul.barger@honeywell.com

Abstract

Olefins and Aromatics are the largest segments of today's petrochemical industry. Honeywell UOP been a leading supplier of technologies for production of these valuable chemicals for over the last 75 years. This talk will review some of the recent catalyst and process advances commercialized by Honeywell UOP that have improved refinery efficiency and provide new feedstock flexibility.

The "on purpose" production of propylene via propane dehydrogenation using the UOP Oleflex™ process has become increasingly important in filling the "propylene gap" caused by the industry shift to lighter cracker feedstocks. Reactor and process designs used to overcome dehydrogenation equilibrium limitations and catalyst deactivation will be highlighted. Continuous catalyst innovation and new process advances have maintained Honeywell UOP's leading position in this area.

Further improvements in petrochemical refinery performance can be achieved by separating naphtha-range normal and branched paraffins using the Honeywell UOP MaxEne™ adsorptive separation process. Feeding an enriched normal paraffin stream to a conventional naphtha cracker increases the yield of the preferred ethylene and propylene light olefins. Aromatization of the branched paraffins in a CCR Platformer™ affords a complementary increase in aromatics yield.

Honeywell UOP technology for the conversion of naphtha feeds to BTX aromatics, in particular p-xylene for polyester manufacture, involves a highly integrated process configuration. The roles of conversion technologies, including Platforming™, Tatoray™ and Isomar™, along with the Parex™ adsorptive separation of p-xylene from other A₈ isomers in the overall aromatics complex will be reviewed. From new zeolite materials with reduced diffusion constraints and increased adsorption capacities to process configurations that favor higher conversions and selectivities, improvements have been made to each of these individual steps to increase production capacity, reduce feedstock losses, and lower capital and operating costs.

Ferrosilicatos dopados con K para la Epoxidación de Propileno con O₂

*Jaime García-Aguilar**, *Diego Cazorla-Amorós*, *Ángel Berenguer-Murcia*

Instituto Universitario de Materiales y Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Ap. 99, E-03080 Alicante, España

*Autor principal: jaime.garcia@ua.es

1. Introducción

La producción de óxido de propileno (C₃H₆O, PO) en fase gaseosa es uno de los retos más importantes para la industria química de síntesis de polímeros debido a su uso como prepolímero [1]. En este sentido, los catalizadores que han mostrado mejores selectividades hacia PO son los preparados a partir de nanopartículas de Au depositadas sobre titanosilicatos. Sin embargo estos sistemas requieren del uso de mezclas de gases H₂/O₂ (con el inconveniente de la obtención de agua como subproducto) para producir la reacción de epoxidación [2]. Recientemente, nuestro grupo desarrolló unos catalizadores basados en Fe bien distribuido y disperso en la superficie de sílice, mediante los cuales se podía obtener la reacción de epoxidación de propileno usando O₂ como único agente oxidante. El principal inconveniente era la formación de pequeñas nanopartículas/clústers de óxido de hierro durante la síntesis del catalizador que principalmente producen la combustión del propileno [3]. En este trabajo, se presenta la eliminación/disgregación de las nanopartículas de óxido de hierro mediante la adición de pequeñas cantidades de potasio que mejoran las propiedades del catalizador [4].

2. Experimental

Se ha seguido la síntesis descrita anteriormente para la preparación de catalizadores basados en Fe con diferentes cargas metálicas [3]. El posterior tratamiento alcalino ha sido realizado mediante impregnación en exceso de volumen con el correspondiente nitrato (KNO₃) depositando diferentes cargas metálicas, secando y calcinando los catalizadores para producir la descomposición de los nitratos. Se han utilizado diferentes técnicas para la determinación y caracterización de las especies de hierro y potasio generadas, como TEM, FTIR, UV-Vis y UV-Raman.

3. Resultados y discusión

A través de los análisis de FTIR se puede observar una disminución en la intensidad de la banda localizada a 3660 cm⁻¹ correspondiente a los grupos OH superficiales puente con carácter ácido de Brønsted como resultado de la impregnación con K [5]. Mientras que los análisis de UV-Raman indican la formación de nuevas especies de K-Fe a medida que aumenta la cantidad de K incorporada en los Fe-SiO₂ [6].

Por otro lado, mediante la espectroscopía de absorción UV-Vis es posible observar la disminución de la absorción correspondiente a las pequeñas partículas/clusters de óxido de hierro y del hierro en posiciones octaédricas. Nuestros resultados indican que la adición de pequeñas cantidades de potasio en los ferrosilicatos produce diversas modificaciones superficiales como la reducción de la acidez del catalizador y la eliminación de las partículas de óxido de hierro debido a la formación de especies de K-Fe.

Los catalizadores han sido probados en condiciones isotermas (350, 400, o 450°C, dependiendo de la actividad del catalizador) en fase gaseosa utilizando O₂ como agente oxidante. Los resultados catalíticos

muestran, en general, cómo a medida que aumenta la cantidad de potasio los catalizadores presentan una menor conversión de propileno y una mayor selectividad hacia el producto deseado, PO. Estas modificaciones se producen de forma progresiva con la cantidad de potasio y concuerdan con los resultados de caracterización obtenidos mediante FTIR, UV-Raman, y UV-Vis. En todos los casos en los que la cantidad de potasio adicionada excede a la cantidad de hierro se han obtenido valores de selectividad hacia el PO superiores al 60% (65.2 % para el caso de $K_{0.02}Fe_{0.005}SiO_2$). Dichos valores de selectividad son considerablemente altos para este tipo de catalizadores basados exclusivamente en pequeñas cantidades de hierro y potasio. Mediante la Figura 1 se pretende ilustrar el efecto de la adición de K sobre las partículas de óxido de hierro y el hierro incorporado en la estructura.

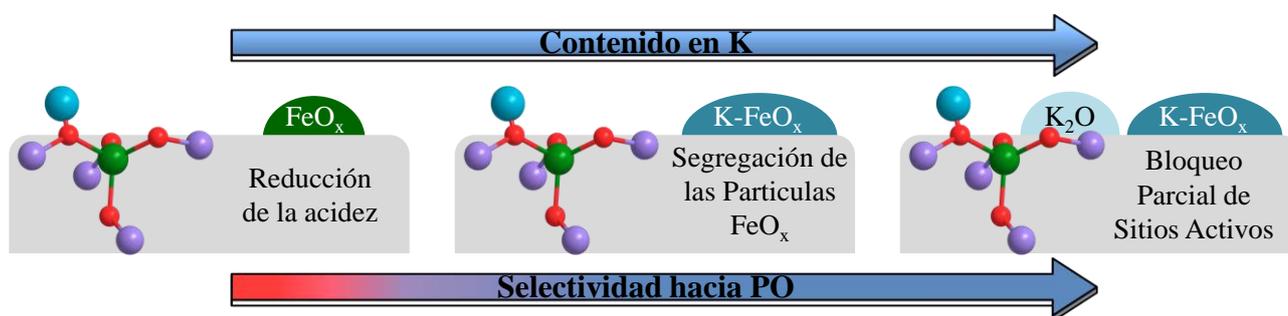


Figura 1. Posible interpretación del efecto de la adición de K en la superficie de los $Fe-SiO_2$ y su influencia sobre la selectividad hacia PO.

4. Conclusiones

En este trabajo se ha comprobado que la adición de pequeñas cantidades de potasio en catalizadores basados en óxido de hierro disperso en la estructura de la sílice permite la segregación y/o eliminación de las partículas de óxido de hierro (que principalmente producen la combustión total del propileno). Además, dicha modificación posterior produce una disminución en la cantidad de sitios ácidos (que pueden producir el craqueo del propileno) y el bloqueo/recubrimiento del hierro activo en la reacción. Como resultado, los catalizadores presentan una alta selectividad hacia el producto deseado (superiores al 60%) utilizando O_2 como agente oxidante y sin la generación de otros subproductos orgánicos.

Agradecimientos

Los autores agradecen al MINECO (proyectos CTQ2015-66080-R MINECO/FEDER y BES-2013-063678) y a la Generalitat Valenciana (PROMETEOII/2014/010) por la financiación recibida.

Referencias

- [1] S.J. Khatib, S.T. Oyama, *Catal. Rev.* 57 (2015) 306–344.
- [2] T. Ishida, H. Koga, M. Okumura, M. Haruta, *Chem. Rec.* 16 (2016) 2278–2293.
- [3] J. García-Aguilar, I. Miguel-García, J. Juan-Juan, I. Such-Basáñez, E. San Fabián, D. Cazorla-Amorós, Á. Berenguer-Murcia, *J. Catal.* 338 (2016) 154–167.
- [4] Y. Yang, H. Xiang, Y. Xu, L. Bai, Y. Li, *Appl. Catal. A Gen.* 266 (2004) 181–194.
- [5] S. Bordiga, R. Buzzoni, F. Geobaldo, C. Lamberti, E. Giamello, A. Zecchina, G. Leofanti, G. Petrini, G. Tozzola, G. Vlaic, *J. Catal.* 158 (1996) 486–501.
- [6] X. Wang, Q. Zhang, S. Yang, Y. Wang, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 23500–23508.

Mecanismo de iniciación de la oligomerización de eteno en catalizadores Ni-zeolita resuelto mediante análisis FTIR-eteno a temperaturas crecientes

Sara Moussa, Patricia Concepción, María A. Arribas, Agustín Martínez*

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

**Autor principal: amart@itq.upv.es*

1. Introducción

Los catalizadores heterogéneos para la oligomerización de eteno basados en cationes Ni dispersos en aluminosilicatos porosos son materiales prometedores para la sustitución de los catalizadores homogéneos (por ej. complejos de Ni) actualmente empleados en la industria. Estos catalizadores no requieren la presencia de co-catalizadores tipo alquil-aluminio, esenciales en los sistemas homogéneos, para introducir un ligando hidruro en la esfera de coordinación de Ni y oligomerizar eteno a través del mecanismo clásico de Cossee-Arlman. Los cationes aislados de Ni en posiciones de intercambio iónico (sustituyendo H^+ en grupos Si-OH-Al de la estructura) se asumen generalmente como los centros activos de Ni en estos catalizadores¹. Sin embargo, un trabajo reciente de nuestro grupo basado en un estudio cinético y espectroscópico (IR-CO) donde se comparan catalizadores de Ni soportado en diferentes aluminosilicatos porosos ácidos, contradice esta creencia general y sugiere la participación de especies Ni^{2+} interaccionando con silanoles ($Ni^{2+}-(SiO^-)_2$) con un carácter ácido Lewis más moderado². Independientemente de la naturaleza de los centros activos de Ni, el mecanismo por el cual los centros activos de Ni activan y oligomerizan eteno aún no ha sido definitivamente elucidado, pudiéndose encontrar varias alternativas (por ejemplo metalaciclo o Cossee-Arlman iniciado por transferencia de protones o mediante la participación de sitios ácidos de Brønsted) en la literatura reciente³⁻⁵. En este trabajo se presentan evidencias experimentales sólidas sobre el mecanismo de activación y oligomerización de eteno en un catalizador Ni-Beta basadas en experimentos de FTIR-eteno *in situ* resueltos en el intervalo de temperatura entre -100 y 120°C con detección simultánea de los productos en fase gas mediante un espectrómetro de masas acoplado en línea a la salida de la celda IR.

2. Experimental

En este trabajo se empleó un catalizador 5%Ni-Beta obtenido por impregnación a volumen de poro de una zeolita Beta nanocrystalina (Si/Al= 12) con nitrato de Ni. Para el estudio del mecanismo de reacción se dosificó en la celda IR eteno a una presión constante de 1.5 mbar, registrando espectros IR a temperaturas crecientes desde -100°C hasta 120°C. Paralelamente a la adquisición de espectros IR, el gas a la salida de la celda IR se monitorizó en un espectrómetro de masas (MS).

3. Resultados y discusión

Los experimentos de FTIR-eteno en la zona de detección de intermedios de reacción y espectadores (S) y el análisis simultáneo por MS de la formación de butenos se muestran en las Figuras 1a y 1b, respectivamente. A partir de los resultados obtenidos se propone el mecanismo presentado en la Fig. 1c para la dimerización

de eteno en el catalizador 5%Ni-Beta. Según el mecanismo propuesto, la iniciación se produce mediante la activación del enlace C-H de eteno a través de la transferencia de H al centro activo de Ni^{2+} conduciendo a un intermedio de tipo Ni-vinilo-hidruro. Las bandas IR localizadas a 3015, 1604, 1411 cm^{-1} atribuidas a especies vinílicas son claramente visibles en el rango de temperaturas desde -33°C a 55°C (Fig. 1a), junto con la especie Ni-H a 1814 cm^{-1} . A continuación, la dimerización transcurre de forma similar al mecanismo clásico de Cossee-Arman mediante la inserción de una segunda molécula de eteno en el enlace Ni-H dando lugar a un intermedio Ni-vinil-etilo (Fig. 1c), como evidencian las vibraciones características de las especies CH_2 y CH_3 que comienzan a detectarse a temperaturas de -4°C (Fig. 1a). Estas especies permanecen visibles hasta una temperatura de 55°C , coincidiendo con la extinción final de las bandas IR relacionadas con el intermedio vinílico y con un pronunciado aumento en la velocidad de formación de butenos detectado mediante el análisis MS en línea (Fig. 1b). La desorción de buteno tiene lugar a través de una inserción migratoria en el enlace Ni-C formando una especie Ni-butenil-hidruro seguido por la transferencia del hidruro restaurando así los centros activos Ni^{2+} (Fig. 1c).

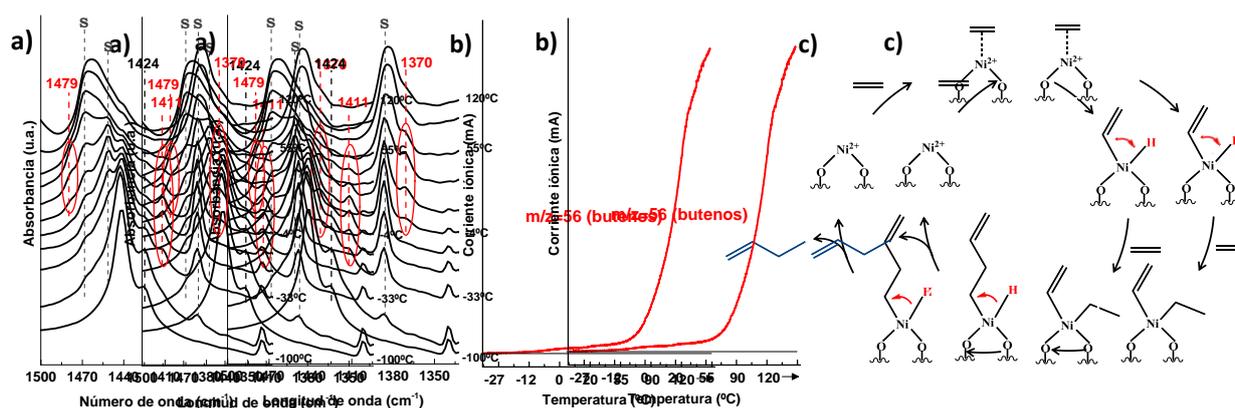


Figura 1. a) Espectros in-situ FTIR a temperaturas crecientes entre -100 y 120°C durante la dimerización de eteno sobre 5%Ni-Beta; b) detección simultánea de butenos mediante MS en línea; c) mecanismo propuesto.

4. Conclusiones

En conclusión, la combinación de FTIR-eteno resuelto en el intervalo de temperaturas de -100 a 120°C con espectrometría de masas acoplada en línea permitió la identificación inequívoca del mecanismo de iniciación de la oligomerización de eteno en los centros activos Ni^{2+} de catalizadores Ni-Beta. Las evidencias experimentales obtenidas arrojan luz a la controversia existente sobre este sistema catalítico.

Se agradece la financiación por el MINECO de España a través del proyecto Severo Ochoa (SEV-2012-0267) y del proyecto europeo OCMOL (GA nº 228953).

Referencias

1. A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea, Catal. Sci. and Technol. 4 (2014) 2412-2426.
2. S. Moussa, M.A. Arribas, P. Concepción A. Martínez, Catal. Today 277 (2016) 78-88.
3. R.D. Andrei, M.I. Popa, F. Fajula, V. Hulea, J. Catal. 323 (2015) 76-84.
4. K. Toch, J.W. Thybaut, G.B. Marin, Appl. Catal. A 489 (2015) 292-304.
5. R. Y. Brogaard, U. Olsbye, ACS Catal. 6 (2016) 1205-1214.

COMUNICACIONES FLASH

FLASH COMMUNICATIONS

BRONCES DE OXIDO DE VANADIO COMO CATALIZADORES PARA LA OXIDACIÓN PARCIAL DE H₂S A AZUFRE

L. Ruiz-Rodríguez ^{a*}, T. Blasco ^a, E. Rodríguez-Castellón ^b, J. M. López Nieto ^a

^a Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC, Campus de la Universidad Politécnica, 46022 Valencia

^b Departamento Química Inorgánica, Universidad de Málaga, 29071 Málaga

* liruirod@itq.upv.es

1. Introducción

El sulfuro de hidrógeno (H₂S) generado en las industrias químicas debe ser tratado antes de su emisión, con el fin de reducir su impacto en el medio ambiente. Una alternativa atractiva entre los diferentes métodos propuestos¹, es la oxidación parcial en fase gaseosa empleando catalizadores de vanadio. En ese sentido se ha observado que los catalizadores de óxido de vanadio, presentando cristales V₂O₅ (con estructura ortorrómbica D_{2h}), muestra alta actividad y selectividad a azufre². En este caso, la fase activa es un óxido parcialmente reducido (V₄O₉, con estructura ortorrómbica, C_{mcm}) que se genera durante la reacción². Y la alta selectividad azufre podría deberse a la presencia de pares V⁴⁺-O-V⁵⁺, que reducirían la velocidad de reacción de los procesos consecutivos (combustión de azufre a SO_x)².

En los últimos años se viene estudiando la utilidad de bronces de óxidos de vanadio como catalizadores heterogéneos activos y selectivos en la reacción de oxidación parcial de H₂S a azufre, en especial aquellos que presentan la fase NaV₆O₁₅^{3,4}. En este trabajo se estudia, de forma comparativa, el empleo de óxidos de vanadio promovidos con Ag, Cu o Ca, con una estructura de bronce de óxido de vanadio, como catalizadores para la oxidación selectiva de sulfuro de hidrógeno a azufre.

2. Experimental

Los catalizadores se prepararon por el método hidrotermal a 175 °C (3 días) a partir de disoluciones acuosas de V₂O₅, H₂O₂ y una sal del metal incorporado, con una relación Me/V de 0.17 (Me= Ag) o 0.33 (Me= Cu o Ca). El sólido obtenido se activó térmicamente a 500 °C/2h en N₂. Los catalizadores se denominan como Ag-V-O, Cu-V-O y Ca-V-O. De manera comparativa se ha estudiado el óxido de vanadio puro (V₂O₅). Estos catalizadores se han caracterizado mediante diferentes técnicas físico-químicas: Adsorción de N₂ (S_{BET}), DRX, TPR-H₂, y las espectroscopias Raman, EPR y XPS. Los ensayos catalíticos para la oxidación parcial de H₂S a azufre se llevaron a cabo a 180 °C durante 240 min, presión atmosférica y relación molar H₂S/Aire/He = 1.2/5.0/93.8.⁴

3. Resultados y discusión

La Figura 1A muestra los difractogramas de rayos-X de los materiales calcinados a 500 °C y del V₂O₅. En los tres catalizadores basados en óxidos mixtos se ha observado la presencia mayoritaria del correspondiente bronce de vanadio: Ag_{0.333}V₂O₅ [JCPDS: 1-81-1740], Cu_{0.261}V₂O₅ [JCPDS: 1-79-0796] y Ca_{0.17}V₂O₅ [JCPDS: 26-1165] con pequeñas cantidades de V₂O₅ [JCPDS: 41-1426] en el de Ag-V-O, y de CuV₂O₆ [JCPDS: 1-74-2117] en el de Cu-V-O. Después de los ensayos catalíticos, estos materiales se caracterizaron mediante DRX, EPR y XPS observándose que los bronces son fases estables, mientras el V₂O₅ se transforma en V₄O₉ en las condiciones de reacción.

Por otra parte, en la **Figura 1B** se muestran los resultados de TPR-H₂ de los catalizadores. Se puede observar que la reducibilidad de los catalizadores con Ag o Cu es mayor y la del que contiene calcio es similar a la del óxido de vanadio (V₂O₅).

En la **Figura 1C** se presenta la variación de la conversión de H₂S con el tiempo de reacción para una temperatura de reacción de 180 °C. Se observa que la conversión de H₂S disminuye de acuerdo con: Ag-V-O ≈ Cu-V-O > Ca-V-O > V₂O₅. Además, los catalizadores Ag-V-O y Cu-V-O presentan una estabilidad alta, mientras que en el caso del catalizador Ca-V-O y sobre todo el V₂O₅, la actividad catalítica disminuye con el tiempo de reacción.

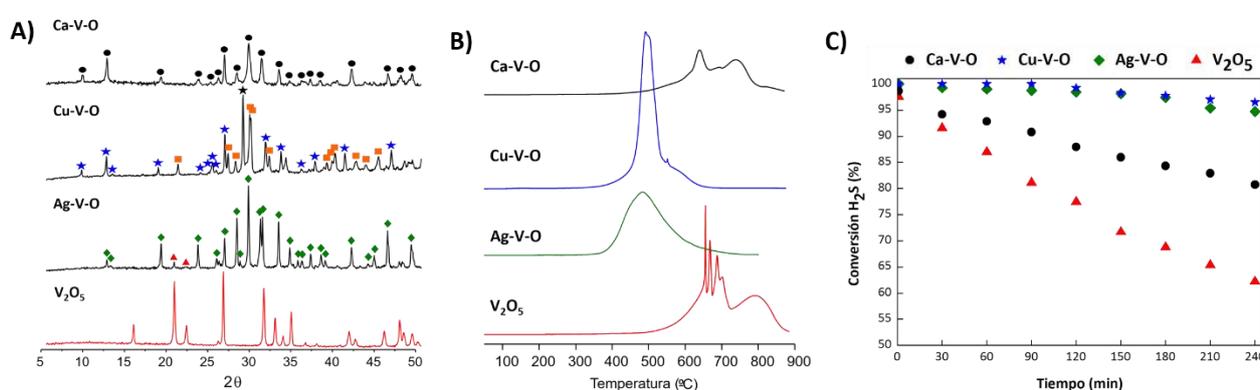


Figura 1. A) DRX de los catalizadores calcinados; B) TPR-H₂ de los catalizadores calcinados; y C) Conversión de H₂S a 180 °C durante 240 min. Símbolos: (▲) V₂O₅; (◆) Ag_{0.333}V₂O₅; (★) Cu_{0.261}V₂O₅; (●) Ca_{0.17}V₂O₅; (■) CuV₂O₆.

En el caso de los catalizadores mixtos (V-Me-O, Me= Ag, Cu o Ca), no se han observado cambios significativos en la naturaleza de las fases cristalinas en los catalizadores después de reacción, mientras que en los DRX del catalizador V₂O₅ usado se observó la presencia mayoritaria de la fase V₄O₉. Además, los resultados de EPR y XPS nos muestran diferencia en la concentración de especies V⁴⁺, lo que ayuda a entender mejor las propiedades catalíticas de estos materiales.

4. Conclusiones

Los bronce Ag_{0.333}V₂O₅ y Cu_{0.261}V₂O₅ son fases cristalinas activas, selectivas y estables para la oxidación selectiva de H₂S a azufre, con selectividades superiores al 95%. Esto sugiere que la presencia del par V⁴⁺-O-V⁵⁺ en los bronce tiene un efecto positivo en las propiedades catalíticas. En el caso del material Ca_{0.17}V₂O₅ la fase cristalina es estable, pero la presencia de Ca puede facilitar la adsorción irreversible de H₂S y/o S.

Referencias

1. X. Zhang, Y. Tang, S. Qu, J. Da, Z. Hao, ACS Catal. 5 (2015) 1053–1067
2. M.D. Soriano, J. Jiménez-Jiménez, P. Concepcion, A. Jiménez-López, E. Rodríguez-Castellón, J.M. López Nieto, Appl. Catal. B 92 (2009) 271-279
3. M.D. Soriano, E. Rodríguez-Castellón, E. García-González, J.M. López Nieto, Catal. Today 238 (2014) 62-68
4. M.D. Soriano, A. Vidal-Moya, E. Rodríguez-Castellón, F.V. Melo, M.T. Blasco, J.M. López Nieto, Catal. Today 259 (2015) 237-244

Oxidación parcial y reformado de vapor de metano sobre catalizadores de níquel soportados sobre óxidos basados en cerio

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

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

**ruben.lopez@ehu.eus*

1. Introducción

El reformado de metano representa una estrategia atractiva para la producción de H_2 a corto/medio plazo debido a su abundancia, alta relación molar H/C e infraestructura de distribución ya disponible. Los catalizadores de Ni son considerados una alternativa sólida y económica a los costosos metales nobles (Rh). En este sentido, la formulación $NiAl_2O_4-Ce(Zr)O_2$ podría contemplarse como un sistema catalítico innovador, ya que puede combinar adecuadamente los efectos sinérgicos derivados de la fase de aluminato de níquel (pequeños cristallitos metálicos altamente dispersos después de una reducción a alta temperatura), y la movilidad de oxígeno proporcionada por los óxidos reducibles basados en óxido de cerio¹. En este trabajo se propone la evaluación de dichos catalizadores tanto en el reformado con vapor de agua (SRM) como en la oxidación parcial de metano (POM).

2. Experimental

Como soportes se han utilizado CeO_2 ($28 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y $Ce_{0,13}Zr_{0,87}O_2$, CZ, ($24 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) previamente calcinados a $850 \text{ }^\circ\text{C}/8 \text{ h}$. Los catalizadores se han sintetizado por precipitación de acetato de níquel y nitrato de aluminio y el contenido nominal de Ni se ha fijado en 14% en peso. Finalmente, las muestras se han calcinado a $850 \text{ }^\circ\text{C}/4 \text{ h}$ y antes de reacción se han activado in situ por reducción con $5\%H_2/N_2$ a $850 \text{ }^\circ\text{C}/2 \text{ h}$. Con fines comparativos se han empleado dos catalizadores de referencia: $NiAl_2O_4$ másico ($77 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y $1\%Rh-Al_2O_3$ comercial ($132 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Los catalizadores han sido ampliamente caracterizados (ICP-AES, fisisorción de N_2 , XRD, XPS, H_2 -TPR, TEM, TGA-MS y espectroscopia Raman). Los ensayos catalíticos se han realizado en un reactor de lecho fijo, con 125 mg de catalizador y una alimentación total de $0,8 \text{ L min}^{-1}$. En función del reformado, las condiciones de reacción empleadas han sido:

POM: i) $10\%CH_4$, $5\%O_2$ y $85\%N_2$ ($38,4 \text{ L CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$; O/C=1; $700 \text{ }^\circ\text{C}$; 3 h)

ii) $15,6\%CH_4$, $6,3\%O_2$ y $78,1\% N_2$ ($60 \text{ L CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$; O/C=0,8; $700 \text{ }^\circ\text{C}$; 30 h)

SRM: i) $10\%CH_4$, $30\%H_2O$ y $60\%N_2$ ($38,4 \text{ L CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$; $H_2O/C=3$; $700 \text{ }^\circ\text{C}$; 3 h)

3. Resultados y discusión

Los difractogramas de los catalizadores calcinados corroboran que el Ni se encuentra exclusivamente en fase de aluminato de níquel (Ni/Al=0,5) con estructura cúbica. El análisis mediante XPS pone de manifiesto que a nivel superficial las muestras están igualmente compuestas por $NiAl_2O_4$. Los espectros XRD de los catalizadores reducidos verifican que el protocolo de reducción utilizado es adecuado para lograr la completa conversión del precursor de níquel a Ni metálico y alúmina. Asimismo, los ensayos H_2 -TPR confirman la completa reducción de la espinela y adicionalmente revelan la reducción del soporte,

quedando patente que el óxido puro presenta una movilidad de O₂ significativamente mayor que el óxido mixto (Tabla 1). Por otro lado, cabe mencionar que los catalizadores conservan una elevada área tras la reducción (48 m² g⁻¹). Finalmente, el tamaño medio de las partículas de Ni estimado por TEM es pequeño (~10 nm) independientemente del soporte utilizado, lo que da lugar a muestras con superficies metálicas similares (~10 m² g⁻¹).

En lo referente a la actividad catalítica (Figura 1), los resultados obtenidos en POM bajo condiciones estequiométricas (O/C=1) revelan un rendimiento notable y muy similar para ambos catalizadores NiAl soportados (X_{CH₄}~72%, Y_{H₂}~0,67), ya que proporcionan un valor de conversión comparable al NiAl másico (77%, 0,72) con la mitad de contenido metálico y se sitúan próximos al catalizador de 1%Rh-Al₂O₃ (83%, 0,79). Sin embargo, en condiciones de operación más severas (O/C=0,8) la espinela soportada sobre el óxido de cerio puro muestra un mejor comportamiento catalítico (66%, 0,60) con una conversión idéntica al equilibrio, en comparación con la muestra basada en el óxido mixto (55%, 0,48). Aunque en ambas

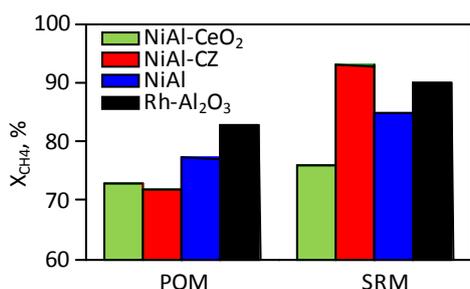


Figura 1. Actividad catalítica de los catalizadores evaluados en POM y SRM (38,4 L CH₄ g⁻¹ h⁻¹).

muestras se aprecia la formación de filamentos carbonosos, en el caso de NiAl-CeO₂ la producción es ligeramente inferior (49% vs. 55%). De hecho, parece lógico pensar que la mayor movilidad de especies de oxígeno proporcionada por CeO₂ sea responsable de mantener las partículas de níquel superficiales libres de residuos carbonosos, posibilitando de este modo una actividad catalítica superior¹.

Por el contrario, en SRM destaca como catalizador más eficiente NiAl-CZ (93%, 1,60) frente a NiAl-CeO₂ (76%, 1,36), superando incluso a los catalizadores de referencia. El peor comportamiento catalítico de la ceria parece estar justificado por su baja estabilidad hidrotérmica². Concretamente, se ha constatado que el CeO₂ en presencia del agua sufre una importante caída del área superficial, lo que a su vez afecta negativamente a las propiedades redox. De forma paralela, en este catalizador se ha observado también la oxidación de la fase metálica, mientras que en el catalizador basado en CZ dicha fase activa se mantiene estable.

4. Conclusiones

Los precursores catalíticos NiAl₂O₄-Ce(Zr)O₂ constituyen una alternativa viable a los metales nobles para el reformado de metano, siendo la elección del soporte dependiente de la estrategia usada. Así, en POM bajo condiciones estequiométricas, la composición del soporte es irrelevante. Sin embargo, con alimentación subestequiométrica, la espinela soportada en CeO₂ es más eficiente que en CZ, quedando patente el efecto beneficioso de su mayor reducibilidad. Por el contrario, en SRM el catalizador basado en el óxido mixto muestra mejores prestaciones que el del óxido puro, ya que posee una mayor estabilidad hidrotérmica.

Referencias

1. H-S. Roh, K-W. Jun, W-S. Dong, J-S. Chang, S-E. Park, Y-I. Joe, J. Mol. Catal. A: Chem. 181 (2002) 137-142.
2. L. Wang, M. Huang, B. Li, L. Dong, G. Jin, J. Gao, J. Ma, T. Liu, Ceram. International 41 (2015) 12988-12995.

MnWO₄/SBA15 based catalysts for oxidative coupling of methane: role of alkali in active centers

Juan Pedro Holgado, Antonio Jesús Jiménez-Benítez, Alfonso Caballero

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla y Dpto. de Q. Inorgánica (CSIC), Avda. Américo Vespucio, 49, 1092 Seville, Spain.

1. Introduction

Methane is the main component of natural gas whose estimated reserves are sufficient for 300 years, although it plays only a relatively small role as a feedstock for the chemical industry. Oxidative coupling of methane (OCM) to C₂ hydrocarbons, especially ethylene, is an attractive though underdeveloped route for CH₄ upgrading. In regard to state of the art OCM catalysis, the great majority of catalyst formulations fall into two categories, namely Li/MgO and Na-Mn-WO₄/SiO₂. In catalysts based on Na-Mn-WO₄/SiO₂ the active centers are thought to be WO₄ tetrahedra incorporating one W=O bond and three W-O-Si bonds. , but Mn and Alkali also play a crucial role, though poorly understood. In the case of Mn, Lunsford et al (1) and Palermo, Holgado et al. (2) showed that Mn incorporation substantially enhanced performance, likely associated with Mn²⁺/Mn³⁺ redox pairs adjacent to the active sites (3). On the other hand, role of alkali has been associated with a phase change that transforms SiO₂ into alfa-cristoballite, resulting in a drastic inhibition of the undesired total combustion of CH₄ to CO₂ (4). However, this phase transformation is not the only role of alkali, as shown by A. Palermo, J. P. Holgado et al who used a variety of different formulations A-WO₄/SiO₂ , (A = Li, Na, K, Rb, Cs, Mg and Ca) systems (2). In order to explore these fundamental issues, WO₄ based catalysts deposited onto mesoporous high surface area silicas (SBA15, SiO₂-MES) have been investigated to elucidate the influence of **Mn** and **alkali** on the dispersion of **WO₄ species** and their catalytic performance under a range CH₄/O₂ reactant compositions.

2. Experimental

Although MnWO₄/SiO₂ are normally prepared by incipient wetness impregnation of Mn²⁺ and WO₄²⁻ ions this may lead to unreproducible results due to the low aqueous solubility of MnWO₄ [5]. Therefore, the catalyst were by a Deposition-Precipitation method (DP) with two separated injectors containing solutions of Mn²⁺ and WO₄²⁻ salts [3] onto an aqueous suspension of SiO₂. The resulting material is then calcined at 850° C for 10 h. After this calcination, samples were impregnated with an aqueous solution of ANO₃, (A = alkaline) and then re-calcined at 850° C for 10 h.

Catalytic activity tests were carried out in a fixed-bed flow quartz-tube reactor under ambient atmospheric pressure using 0.4 g granular catalyst between two quartz wool pompons. The catalyst was heated from room temperature to reaction temperature at 10 K/min in a flow of reactant gases (Helium 75 ml/min; Methane 20 ml/min; and Oxygen 4.5 ml/min) and hold for, at least, four hours. The effluent gases, after removal of water, were analyzed by an on-line gas chromatograph (Varian CP-3800) with a Porapak-Q and a molecular sieve 13X (80-100 mesh) column using a TCD as detector.

3. Results and discussion

MnWO₄/SBA15 and A-MnWO₄/SBA15 (A = Alkali) prepared by deposition-precipitation of the active species (Mn, WO₄²⁻) by a "one-pot" method, produced more highly dispersed active species (if compared with impregnated samples) and interacting more strongly with the SiO₂ (figure 1) than impregnated samples. When alkali is incorporated, the alkali seems to act as a "spillover" agent onto the surface of the SiO₂, increasing the surface of MnWO₄ exposed (also detected by XPS).

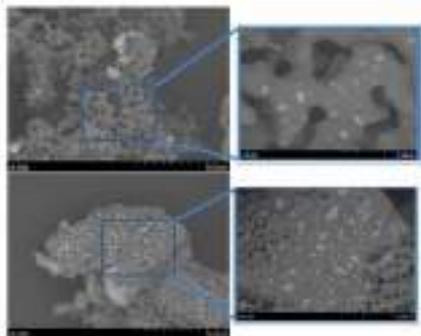


Figure 1 SEM Images of the MnWO₄/SBA samples. Up, without K added. Bottom, 4%K added

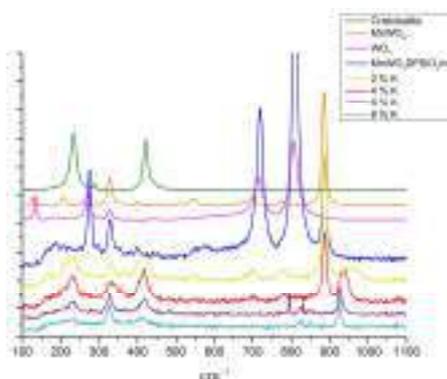


Figure 1 Raman spectra as a function of % K for MnWO₄/SiO₂ catalysts

Representative catalytic results are presented in Figure 2 where CH₄ conversion and C₂ selectivities are plotted vs CH₄:O₂ ratio and temperature. Maximum conversion occurred at two O₂:CH₄ ratios, namely 1 and 4.5. At O₂:CH₄ = 1 the system was very unselective (high CO₂ formation); in striking contrast, at O₂/CH₄ = 4.5, C₂ selectivities of

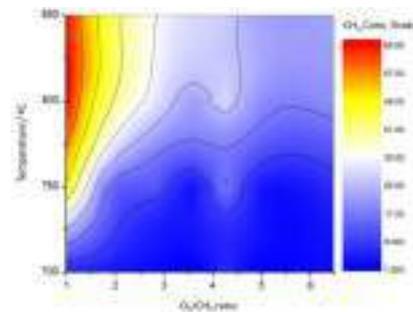


Figure 2 Yield towards C₂ products as a function of %O₂ and Temperature for MnWO₄/SiO₂ catalysts

ca 70-75% were achieved. These performances were reproducible with time and independent of heating history. Furthermore, the C₂H₄/C₂H₆ product ratio is of major practical importance and is dependent on the O₂:CH₄ composition.

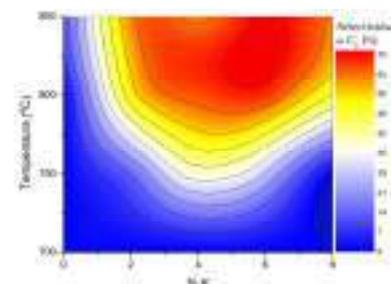


Figure 3 Selectivity towards C₂ products as a function of %K and Temperature for %K-MnWO₄/SiO₂ catalysts

A summary of the results for samples with varying amounts of potassium is shown in Figure 3. As can be seen, maximum selectivity and yield of C₂ products were obtained at ~ 6% K.

Of greater interest is C₂H₄/C₂H₆ relative yield, which maximized at ~ 2% K (not shown). Raman analysis revealed significant differences as a function of alkali content (see figure 4). In the absence of alkali (blue line) the Raman spectrum corresponded to WO₃, which correlates with the poor activity observed. On the other hand, the spectrum of the 2% K sample fits those of MnWO₄ (ca. 900 cm⁻¹) and cristoballite, whereas the 6%K sample shows no MnWO₄ but instead peaks that correspond to K₂WO₄ (ca 925 cm⁻¹).

4. Conclusions

Increasing the % of K in MnWO₄/SiO₂ samples dramatically affect their performance for OCM reaction, with values higher than those previously reported. The changes in performance have been correlated with physicochemical changes of active phases, promoted by the presence of alkali. Namely, dispersion and interaction of MnWO₄ with SiO₂ support and presence of K₂WO₄ phases are proposed to be in the origin of these changes.

References

- 1 D.J. Wang, M.P. Rosynek, J.H. Lunsford, *Journal of Catalysis* 155 (1995) 390–402.
- 2 A. Palermo, J.P. Holgado Vazquez, A.F. Lee, et al, *J. Catal.* **177** (1998) 259. A. Palermo, J.P. Holgado Vazquez and R. M. Lambert, *Catal Lett* **68** 191 (2000).
- 3 S. Arndt, T. Otrembaa, U. Simonb, M. Yildiz, H. Schubert, et al, *Appl Catal A: General* 425– 426 (2012) 53– 61
- 4 C. Mazzara, J. Jupille, A.M. Flank, P. Lagarde, *Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000) 3438–3445
- 5 C. Horner. *Chemical Geology*: 27, 85 (1979)

Geles de Carbón dopados con hierro para la electro-reducción de CO₂ a hidrocarburos: efecto del tamaño de partícula de hierro.

Jesica Castelo-Quibén^{a*}, Abdalla Abdelwahab^a, María Pérez-Cadenas^b, Sergio Morales-Torres^{a1}, Francisco J. Maldonado-Hódar^a, Francisco Carrasco-Marín^a y Agustín F. Pérez Cadenas^a

^a Grupo de Materiales de Carbón, Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, Granada, España

^b Departamento de Química Inorgánica y Técnica, Facultad de Ciencias, UNED, Madrid, España

¹ Laboratory of Separation and Reaction Engineering – Laboratory of Catalysis and Materials, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Portugal

jesicacastelo@ugr.es

1. Introducción

El aumento de las emisiones de CO₂ es uno de los problemas medioambientales más importantes al que nos enfrentamos por ser la causa principal del cambio climático global. Entre las posibles alternativas para abordar este problema se encuentra la electro-reducción de CO₂ a hidrocarburos. La electro-reducción de CO₂ en disolución acuosa ha sido ampliamente estudiada utilizando como electrodos Cu, Au, Sn [1], u óxidos metálicos como TiO₂, FeOx o Cu₂O [2]. Recientemente se han reportado geles de carbón dopados con Co como electro-catalizadores para este proceso [3-4]. En este trabajo se muestra el comportamiento de distintos geles de carbón y de un material compuesto xerogel - nanofibras de carbón (CNF) dopado con hierro como electro-catalizadores para la reducción de CO₂ a hidrocarburos. Se estudia la influencia, tanto del contenido en hierro como del tamaño de partícula metálica, en la actividad y selectividad de este proceso.

2. Experimental

Los geles de carbón, aerogel (A) y xerogeles (X), se obtuvieron carbonizando geles orgánicos, los cuales se sintetizaron mediante la polimerización de disoluciones acuosas de resorcinol (R) y formaldehído (F) utilizando como catalizador acetato de hierro (C). Las relaciones molares (R:F) y (R:W) fueron 1:2 y 1:17 respectivamente mientras que el contenido de catalizador se varió en función de la cantidad de Fe deseada sobre el carbón final (1 y 6% en peso). Tras el proceso de curado de los geles orgánicos, se llevaron a cabo diferentes procesos de secado previamente a la carbonización final a 900°C en N₂. Así se obtuvo el aerogel AFe1, los xerogeles XFe1, XFe6, XFe6b y el composite xerogel-CNF XFe6bNF; este último haciendo crecer nanofibras de carbón sobre el xerogel XFe6b. La numeración 1 y 6 hace referencia al contenido en Fe en % en peso. La caracterización química y textural de estas muestras se llevó a cabo mediante adsorción de N₂ a -196°C, porosimetría de mercurio, SEM, HRTEM, Espectroscopía Micro-Raman, DRX y XPS. También se realizaron Voltametrías Lineales de Barrido para caracterizar los materiales electroquímicamente. La electro-reducción de CO₂ se llevó a cabo en un reactor de 300 cm³ en modo batch, con un sistema de tres electrodos y aplicando un potencial de -1.65V (vs. Ag/AgCl), tras haber saturado una solución 0.1M de bicarbonato potásico con CO₂. En los cátodos solo se emplearon 80mg de catalizador. Los productos obtenidos se analizaron mediante cromatografía de gases.

3. Resultados y discusión

Todos los materiales obtenidos presentan una porosidad muy desarrollada en macro-, meso- y microporos (excepto XFe6bNF que solo tiene meso- y macroporos). Analizando conjuntamente los datos de XPS, HRTEM y DRX se concluye que las partículas de Fe se encuentran mayoritariamente embebidas dentro de la matriz carbonosa, habiéndose desarrollado clústeres grafiticos entorno a ellas. La tendencia que presentan las muestras en cuanto a su actividad catalítica es: XFe1 > AFe1 > XFe6NF > XFe6b > XFe6, donde los productos obtenidos fueron hidrocarburos C1-C4 (Figura 1). Todos los geles de carbón muestran una elevada selectividad hacia C3, mientras que XFe6bNF es el más selectivo a C4. Este comportamiento parece estar relacionado tanto con las características de la matriz carbonosa como con el tamaño de las nano-partículas de hierro. Más aun, la eficiencia faradaica mostró una clara dependencia lineal con el tamaño de partícula de hierro (Figura 2).

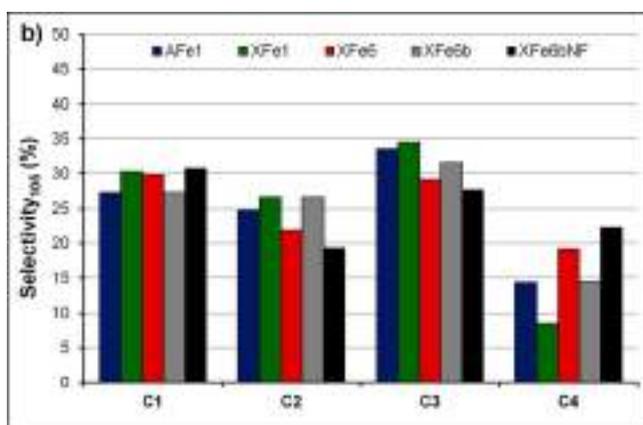


Figura 1. Selectividad a hidrocarburos C1-C4 tras 105 min de reacción.

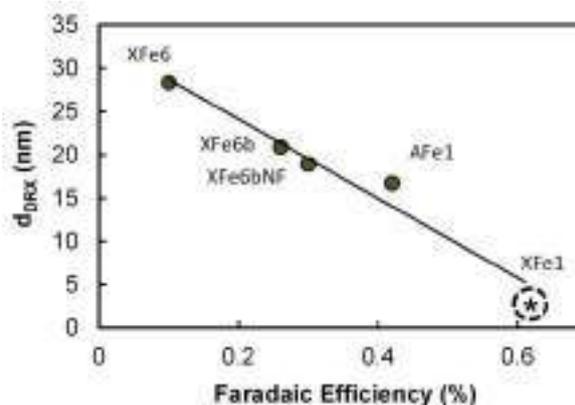


Figura 2. Relación entre el tamaño promedio de partículas de Fe y la eficiencia faradaica.

4. Conclusiones

Se han desarrollado electro-catalizadores basados en diferentes tipos de geles de carbón dopados con Fe para la reducción de CO₂ a hidrocarburos. En todos los casos se obtuvieron hidrocarburos C1 a C4, mostrando una alta selectividad hacia C3. El composite xerogel-CNF fue el más selectivo hacia C4. El tamaño de partícula de hierro influye muy significativamente en la actividad electro-catalítica.

Agradecimientos

Proyectos CTQ2013-44789-R (MINECO, FEDER) y P12-RNM-2892 (Junta de Andalucía).

Referencias

- [1] Y. Hori; H. Wakebe; T. Tsukamoto; O. Koga, *Electrochimica Acta* 39 (1994) 1833-1839.
- [2] D.D. Zhu; J.L. Liu; S.Z. Qiao, *Adv. Mater.* 28 (2016) 3423-3452
- [3] A.F. Pérez-Cadenas, C.H. Ros, S. Morales-Torres, M. Pérez-Cadenas, P.J. Kooyman, C. Moreno-Castilla, F. Kapteijn, *Carbon* 56 (2013) 324–331.
- [4] A. Abdelwahab; J. Castelo-Quibén; M. Pérez-Cadenas; A. Elmouwahidi; F.J. Maldonado-Hódar; F. Carrasco-Marín; A.F. Pérez-Cadenas, *Catalysts* (2017) 7 25

Identificación de especies adsorbidas sobre el catalizador Cu/SAPO-34 durante la reacción NH₃-SCR

Maitane Urrutxua, Beñat Pereda Ayo*, Unai De La Torre, Juan R. González Velasco

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

**benat.pereda@ehu.eus*

1. Introducción

Los motores de combustión de mezcla pobre proporcionan mayor eficiencia y menores emisiones de CO₂ que los motores convencionales de mezcla estequiométrica. Sin embargo, la eliminación efectiva de óxidos de nitrógeno (NO_x) en motores de mezcla pobre es un reto tecnológico para la industria del automóvil, debido a la naturaleza oxidante de la corriente de escape. En este sentido, la tecnología NH₃-SCR es una alternativa prometedora para cumplir con las estrictas normas que regulan las emisiones de contaminantes en los gases de escape de los automóviles. Recientemente, se ha descrito que las zeolitas con tamaño de poro pequeño (SAPO-34 o SSZ-13, 3,8 Å) presentan una excelente actividad y estabilidad hidrotérmica en la reacción NH₃-SCR,¹ atribuido a la ubicación específica del cobre en el doble anillo de seis miembros (d6r).² El objetivo de este trabajo es comprender con mayor profundidad el mecanismo de la reacción NH₃-SCR en catalizadores Cu/SAPO-34. Para ello, se han realizado experimentos FTIR en los que se han identificado especies intermedias adsorbidas sobre el catalizador durante el transcurso de la reacción a diferentes temperaturas.

2. Experimental

Se utilizaron alrededor de 30 mg de catalizador Cu/SAPO-34 para formar una pastilla de 12 mm de diámetro por prensado, que posteriormente se introdujo en la cámara FTIR. Se realizaron experimentos en estado estacionario alimentando las siguientes mezclas gaseosas con un caudal total de 500 mL min⁻¹: NO/N₂, NO/O₂/N₂, NO₂/N₂, NO₂/O₂/N₂, NO/NO₂/O₂/N₂, NH₃/N₂, NH₃/O₂, NH₃/NO/N₂, NH₃/NO/O₂/N₂. En alimentaciones individuales, la concentración de entrada de NH₃, NO ó NO₂ fue 660 ppm, mientras que la concentración de O₂ fue del 6%. Cuando se alimentaron conjuntamente NO y NO₂, se utilizaron cantidades equimolares, es decir, 330 ppm de NO y 330 ppm de NO₂. Por otra parte, también se realizaron experimentos en estado no estacionario, alimentando en primer lugar NH₃ hasta saturación completa del catalizador y posteriormente alimentando una corriente de NO_x (NO o NO₂) en presencia o ausencia de O₂. Se han registrado espectros a diferentes temperaturas de reacción y tiempos de contacto.

3. Resultados y discusión

En la Figura 1a se observa la interacción entre el NH₃ y el catalizador Cu/SAPO-34 en estado estacionario (tras saturación) a distintas temperaturas. La adsorción de NH₃ ocurre sobre centros ácidos Brønsted (1458 cm⁻¹) o centros ácidos Lewis (1619 cm⁻¹).² La máxima intensidad de estas bandas se ha registrado a temperatura ambiente, mientras que un aumento de la temperatura ha provocado una disminución progresiva de la señal, penalizando en mayor medida la adsorción de NH₃ en los centros ácidos Brønsted.

Aún así, la adsorción de amoníaco resulta todavía evidente a 400 °C, lo que demuestra la elevada fuerza ácida de los centros de la zeolita SAPO-34. En la Figura 1b se analiza la adsorción de NH_3 coalimentado con otros gases: (NH_3+O_2), (NH_3+NO) y ($\text{NH}_3+\text{NO}+\text{O}_2$). Si bien se detectó casi la misma banda de absorción a 1619 cm^{-1} independientemente de los gases coalimentados, la banda situada a 1458 cm^{-1} se ensanchó en presencia de NO y especialmente en presencia de NO y O_2 , lo que puede revelar la formación de nitratos en la superficie del catalizador.

Por otro lado, la Figura 1c muestra la interacción entre el NO y el catalizador en estado estacionario (tras saturación) a diferentes temperaturas y en presencia o ausencia de O_2 . Se han detectado tres bandas principales de absorción a 1622 , 1608 y 1575 cm^{-1} atribuidas a la formación de nitratos superficiales.³ Finalmente, la Figura 1d muestra los espectros FTIR tras la saturación del catalizador con diferentes composiciones de alimentación, observándose que la presencia de oxígeno no es condición indispensable para la formación de nitratos a partir de NO , aunque claramente lo promueve. Respecto a la adsorción de NO_2 , la presencia de O_2 juega un papel de menor importancia en la formación de nitratos, detectados como una única banda situada a 1622 cm^{-1} .

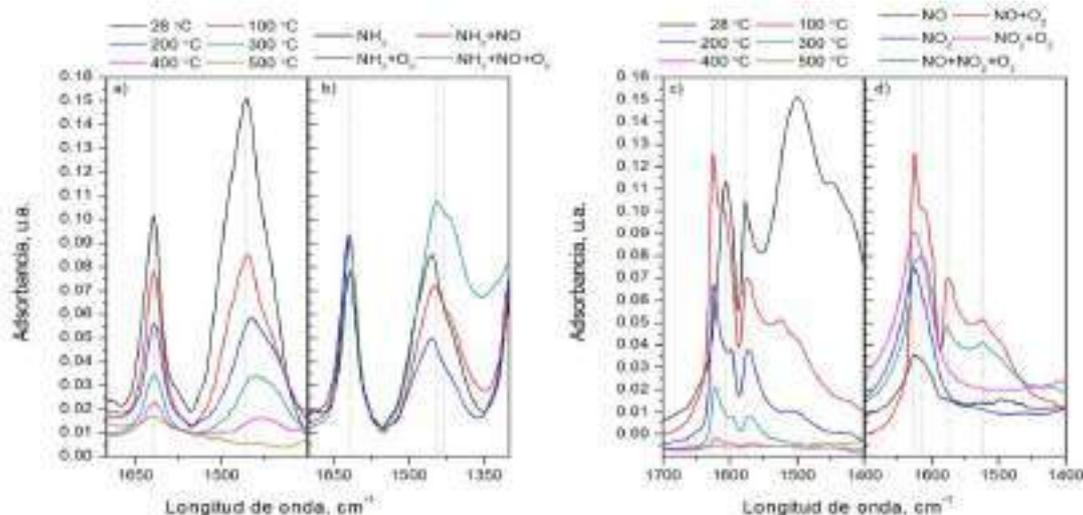


Figura 1. Espectros FTIR después de saturar los catalizadores con a) NH_3 a diferentes temperaturas; b) diferentes alimentaciones a 100 °C ; c) $\text{NO}+\text{O}_2$ a distintas temperaturas; d) diferentes alimentaciones a 100 °C .

4. Conclusiones

Experimentos FTIR han permitido identificar las especies adsorbidas en la superficie del catalizador durante la reacción NH_3 -SCR. En ausencia de O_2 la adsorción de NH_3 tiene lugar preferentemente en los centros ácidos Brønsted, mientras que en presencia de O_2 la adsorción está favorecida en los centros ácidos Lewis. Se han identificado nitratos superficiales cuando se alimenta NO o NO_2 a la celda IR. En presencia de O_2 , se promueve la formación de nitratos a partir de NO de la fase gaseosa, mientras que el O_2 tiene un efecto casi insignificante cuando se adsorbe NO_2 . Experimentos transitorios han demostrado que la reacción superficial es promovida cuando se alimenta NO tras preadsorber NH_3 .

Referencias

1. Y. Mao, Z. Wang, H.F. Wang, P. Hu, ACS Catal. 6 (2016) 7882-7891.
2. D. Wang, L. Zhang, K. Kamasamudram, W.S. Epling, ACS Catal. 3 (2013) 871-881.
3. L. Ma, Y. Cheng, G. Cavataio, R.W. McCabe, L. Fu, J. Li, Appl. Catal. B: Environ. 156-157 (2014) 428-437.

Estudio de la adsorción competitiva de CO₂ y CH₄ en zeolita ITQ-29. Isotermas de adsorción competitiva y curvas de ruptura.

Ledys Y. Sánchez, Miguel Palomino, Fernando Rey y Susana Valencia*

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

*Autor principal: svalenci@itq.upv.es

1. Introducción

Los procesos de adsorción tienen una extraordinaria importancia práctica en el secado y purificación de productos gaseosos y líquidos, la purificación de emisiones gaseosas industriales y el tratamiento de aguas potables y residuales entre otros¹. El fundamento de los procesos industriales de purificación y separación es la adsorción selectiva de algunos gases en el interior de materiales microporosos.

La evaluación comparativa de procesos de adsorción multicomponente es complicada tanto desde el punto de vista experimental como para el análisis de datos. Por el contrario, la realización de experimentos de adsorción de un solo adsorbato, es relativamente sencilla. En este trabajo, se han combinado los métodos gravimétrico y volumétrico de adsorción para mezclas gaseosas de CO₂ y CH₄ sobre la zeolita ITQ-29. Este método permite calcular las isotermas individuales de CO₂ y CH₄ a partir de datos de adsorción de mezclas de gases de distintas relaciones molares^{2,3,4}. Adicionalmente, se han determinado las curvas de ruptura de CO₂ y CH₄ sobre zeolita ITQ-29 para las mismas mezclas de gases, pudiéndose comparar estos resultados con el método anterior.

2. Experimental

Se han realizado medidas de adsorción utilizando un equipo gravimétrico de adsorción (IGA-3, Hiden Isochema) y un equipo volumétrico de adsorción (iSorB-HP1, Quantachrome Instruments) en las mismas condiciones de temperatura y presión para las mezclas CO₂/CH₄ con unas proporciones 20/80 y 5/95 sobre zeolita ITQ-29. Las isotermas volumétricas pueden ser tratadas según la ecuación 1, mientras que las gravimétricas se tratan según la ecuación 2:

$$n_T = n_1 + n_2 \text{ (ecuación 1).}$$

$$m_T = m_1 + m_2 = n_1M_1 + n_2M_2 \text{ (ecuación 2).}$$

Siendo n_T la suma de los moles de cada componente n_1 y n_2 , y m_T la suma de las masas de ambos componentes y por último M_1 y M_2 son los pesos moleculares de los adsorbatos constituyentes. La combinación de ambas ecuaciones permite calcular la isoterma de adsorción de cada uno de los componentes que constituyen las mezclas. En la Figura 1a se muestran las isotermas individuales de CO₂ y CH₄ sobre zeolita ITQ-29 empleando una mezcla CO₂/CH₄=20/80.

Finalmente se han determinado las curvas de ruptura de las mismas mezclas estudiadas anteriormente empleándose un lecho fijo de zeolita ITQ-29 variándose la presión total de trabajo. En la figura 1b se muestran las curvas de ruptura de CO₂ y CH₄ a 2, 3 y 4 bares de presión absoluta para una mezcla CO₂/CH₄=20/80.

3. Resultados y discusión

El método de adsorción competitiva volumétrico-gravimétrico permite calcular las isothermas de los distintos componentes de las mezclas estudiadas a distintas temperaturas y presiones. En todos los experimentos de adsorción competitiva se ha observado una adsorción preferencial de CO₂ sobre CH₄, disminuyendo la selectividad CO₂/CH₄ al aumentar la concentración de metano en la mezcla. En la figura 1a se muestran los resultados de adsorción competitiva en ITQ-29 para la mezcla CO₂/CH₄ = 20/80

Los resultados obtenidos en las curvas de ruptura confirman la adsorción preferencial del CO₂ sobre CH₄, observándose que el CH₄ eluye mucho más rápidamente que el CO₂ cuando se hace pasar una mezcla a través de un lecho fijo de zeolita ITQ-29 como adsorbente (figura 1b).

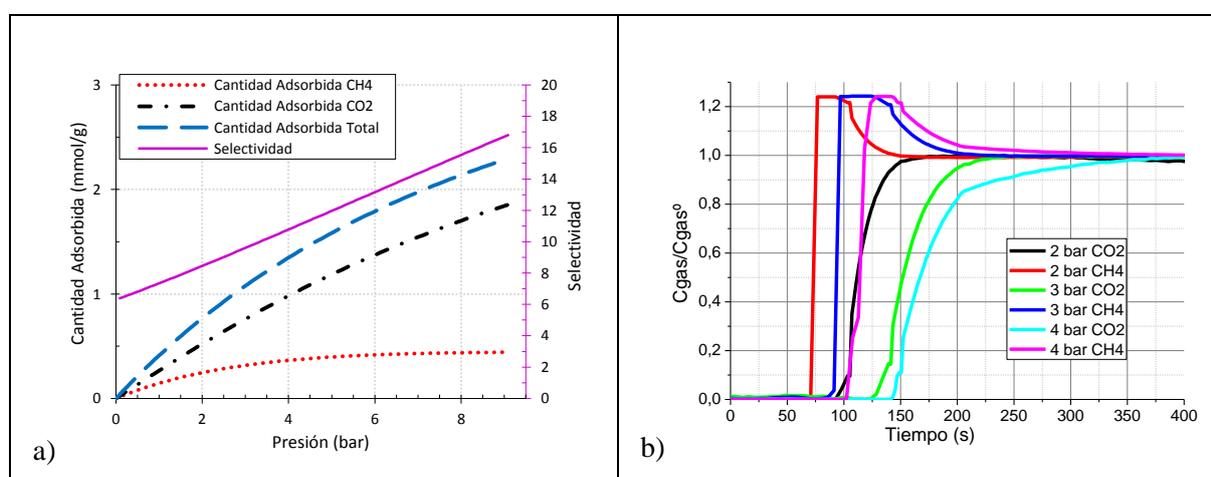


Figura 1. Adsorción competitiva (a) y curvas de ruptura (b) para la mezcla 20/80 de CO₂/CH₄ en ITQ-29 a 25°C.

4. Conclusiones

En este trabajo se han obtenido las isothermas individuales de los componentes de mezclas binarias CO₂/CH₄ (20/80 y 5/95) a partir de los datos de adsorción competitiva combinando los métodos de adsorción volumétrico y gravimétrico. Este estudio nos ha permitido cuantificar la selectividad termodinámica en condiciones de adsorción competitiva para el sistema CO₂/CH₄ en zeolita ITQ-29.

Estos resultados han sido confirmados por medio de experimentos de curvas de ruptura empleando la misma composición de las mezclas de gases en zeolita ITQ-29.

Referencias

1. Contreras, J. B. Equilibrio de adsorción de mezclas binarias en carbon activado. *Cienc. Soc.* XV, (1990) 340–347.
2. Keller, J. U., Staudt, R. & Tomalla, M. Volume-Gravimetric Measurements of Binary Gas Adsorption Equilibria. *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* 96, (1992) 28–32.
3. Keller, J. U., Dreisbach, F., Rave, H., Staudt, R. & Tomalla, M. Measurement of gas mixture adsorption equilibria of natural gas compounds on microporous sorbents. *Adsorption* 5, (1999) 199–214.
4. Staudt, R., Dreisbach, F. & Keller, J. Correlation and calculation of multicomponent adsorption equilibria data using a generalized adsorption isotherm. *Adsorption* 62, (1998) 57–62.

Reformado catalítico de biogás usando catalizadores Rh/MgO-Al₂O₃

V. Garcilaso*, M. A. Centeno, O.H. Laguna, J.A. Odriozola

Instituto de Ciencia de Materiales (US-CSIC) Avd. Américo Vespucio n° 49, 41092, Sevilla

[*victoriaqarcilaso@icmse.csic.es](mailto:victoriaqarcilaso@icmse.csic.es)

1. Introducción

Los perjuicios ocasionados por la acumulación atmosférica de gases invernadero son indudables. Desde hace décadas se hacen esfuerzos para desarrollar tecnologías que minimicen las emisiones de CO₂ a la atmósfera, aunque recientemente se ha hecho hincapié también en la mayor peligrosidad y falta de control sobre los niveles emitidos de CH₄ [1]. El biogás es un gas que se genera por reacciones de biodegradación anaerobia de materia orgánica, tanto en procesos naturales como en dispositivos industriales, y que contiene principalmente CH₄ y CO₂, por lo que puede contribuir a estos efectos nocivos. Sin embargo, a través del proceso catalítico de reformado seco de metano ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$), estas emisiones de biogás pueden no sólo ser minimizadas sino también valorizadas mediante su conversión en gas de síntesis (H₂ + CO) que posteriormente, mediante la reacción de Fischer- Tropsch, puede ser transformado en hidrocarburos u otros compuestos plataforma oxigenados, dependiendo de la relación H₂/CO a la entrada. Por otro lado, la presencia de agua en la corriente de biogás, implica la participación de la reacción de reformado seco-húmedo combinado de metano ($2\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{H}_2 + 3\text{CO}$) que modifica tanto la actividad como la distribución de productos. Entre los catalizadores descritos como activos en las reacciones de reformado de metano, aquellos basados en metales nobles presentan ventajas frente a los más comúnmente usados, basados en Ni, particularmente su mayor actividad a bajas temperaturas (450-650 °C), su mayor estabilidad y menor tendencia a la formación de residuos carbonosos [3]. El papel del soporte es también crucial en este tipo de reacciones, por ello, a pesar de que la alúmina es un soporte usado clásicamente, sus sitios ácidos superficiales favorecen la formación de depósitos de carbón, que acaban desactivando el catalizador, por lo que el dopado de ésta con elementos básicos como MgO conducen a sistemas catalíticos más estables [4].

En este trabajo, se presenta el comportamiento catalítico de un catalizador de Rh depositado en un soporte de alúmina modificada con MgO en la reacción de reformado de biogás, estudiándose la influencia de las distintas variables de reacción (relación CH₄:CO₂:H₂O, temperatura, velocidad espacial, tiempo en reacción,.....) en la actividad, y selectividad del sistema.

2. Experimental

El soporte seleccionado está compuesto fundamentalmente por γ - alúmina modificada con un 28% p/p de MgO por impregnación húmeda del precursor Mg(NO₃)₂·6H₂O. Sobre el material secado (12h a 120 °C) y calcinado (24h a 900 °C) se deposita un 1% p/p de Rh por impregnación húmeda de Rh(NO₃) y se calcina a 500 °C. El sólido antes y después de reacción fue caracterizado por DRX, TEM, SEM, TPO, TPR, XPS, espectroscopía Raman, TPD y fisisorción de N₂. Los experimentos catalíticos de reformado de biogás se llevaron a cabo en un equipo Microactivity® usando un reactor tubular de acero Hastelloy® donde se aloja el lecho catalítico compuesto por el catalizador en polvo diluido en cuarzo. El rango de temperatura se estudió entre 450-750 °C, la velocidad espacial se fijó en 150 L/g/h (considerando en el cálculo sólo el flujo

de reactivos). La proporción CH_4/CO_2 se varió entre 1 y 1.5, en el estudio de incorporación de agua al biogás se barrió 0-20 % v/v H_2O . En estas condiciones experimentales se comprobó que no existían grandes problemas difusionales. El análisis cuantitativo de la composición de los flujos de gases de entrada y a la salida del reactor se llevó a cabo con un equipo μGC Agilent equipado con dos columnas cromatografías (MolSieve y Pora Plot).

3. Resultados y discusión

El soporte preparado presenta dos fases cristalinas, una mayoritaria, espínela MgAl_2O_4 , y otra en mucha menor proporción, MgO . De hecho la proporción entre ambas fases depende de la temperatura y el tiempo de calcinación. Las condiciones de calcinación se adecuaron para favorecer la mínima formación de MgO y evitar el sinterizado de los cristales. Las nanopartículas de Rh depositadas sobre este material presentan una estrecha distribución de tamaños de partícula, con un tamaño medio inferior a 1 nm. Pese a la exigente temperatura de calcinación, el catalizador conserva buenas propiedades texturales (S_{BET} : $52 \text{ m}^2/\text{g}$ y V_p : $0.16 \text{ cm}^3/\text{g}$). El catalizador presenta un carácter muy activo independientemente de las condiciones experimentales, alcanzando valores próximos al equilibrio termodinámico en el intervalo de temperaturas 550-750 °C a $\text{WHSV} = 150 \text{ L/g/h}$ tanto en términos de conversión como en selectividad (Figura 1). Igualmente se mostró estable, aunque presentó una pérdida del 5 y 7 % de $\text{CH}_4\%$ y $\text{CO}_2\%$ respectivamente tras 16 h en reacción, presentando el material post-reacción baja cantidad de residuos carbonosos.

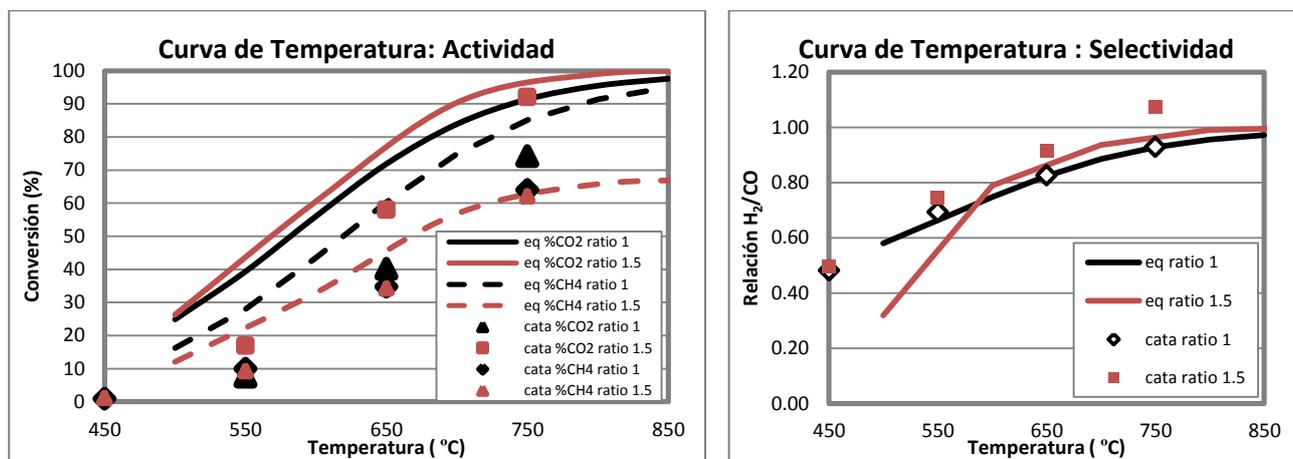


Figura 1. Curva de Temperatura, en negro los resultados de $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$, en rojo $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1.5$

4. Conclusiones

Se ha preparado un catalizador $\text{Rh}/\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ activo para la reacción de reformado de biogás, estable y capaz de trabajar cerca del equilibrio termodinámico en el rango de temperatura 550-750 °C, en un amplio intervalo de condiciones experimentales.

Referencias

- [1] C. Bessou, F. Ferchaud, B. Gabrielle, B. Mary, Agron. Sustain. Dev. 31 (2011) 1–79.
- [2] M.C.J. Bradford, M. A. Vannice, Catal. Rev. 41 (1999) 1–42.
- [3] G. Jones, J.G. Jakobsen, S.S. Shim, J. Kleis, M.P. Andersson, J. Rossmeisl, F. Abild-Pedersen, T. Bligaard, S. Helveg, B. Hinnemann, J.R. Rostrup-Nielsen, I. Chorkendorff, J. Sehested, J.K. Nørskov, J. Catal. 259 (2008) 147–160.
- [4] A. Penkova, L. Bobadilla, S. Ivanova, M.I. Domínguez, F. Romero-Sarria, A. C. Roger, M. a. Centeno, J. A. Odriozola, Appl. Catal. A Gen. 392 (2011) 184–191.

Correlating acidic properties of heteropolyacid derived catalysts with their performances in the fructose dehydration reaction

N. García-Bosch^{a,b}, A. Guerrero Ruiz^a, I. Rodríguez-Ramos^{b*}, B. Bachiller-Baeza^b

^a Dpto. Química Inorgánica y Técnica, Facultad de Ciencias UNED, 28040 Madrid, Spain

^b Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain

*Autor principal: irodriguez@icp.csic.es

1. Introduction

Due to the absence of non-fossil and renewable resources, the processes that study the substitution of petroleum by biomass are being one of the main focuses of attention in our scientific society. The biomass is one possible primary source for petroleum substitution because it has a high content of carbons. Sugars are easily extracted from biomass, and can be converted in platform molecules through acid catalytic reaction.¹⁻³ So, 5-hydroxymethylfurfural (HMF) and levulinic acid (LA) are interesting platform molecules due to their use in the petrochemical industry. Dehydration of hexoses in water can produce HMF and later LA; as well as its alkylated forms: first ethoxymethylfurfural (EMF) and second ethyl levulinate (E.lev) in ethanol medium, being all interesting bio-refinery compounds. In this line, Amberlyst-15H (Amb-15H) is a typical heterogeneous acid catalyst that has high catalytic activity for sugars dehydration.⁴ Other materials, as heteropolyacids (HPA), are also strong acids ; which can be supported over carbon materials (i.e. high surface area graphite (HSAG) or activated carbon (AC)) increasing their active surface and decreasing their solubility in green solvents.

Therefore, the objective of this study is to determine the catalytic activities and selectivities for some HPA/HSAG or HPA/AC catalysts in the fructose dehydration reaction. A comparison with Amberlyst-15H is also performed and the effects of different solvents as reaction medium evaluated.

2. Experimental

Catalytic materials consist of HPA supported on HSAG or AC. These materials were synthesized by incipient impregnation (EtOH/H₂O (1:1)) with a 15%wt loading. The HPA employed were commercial ones: H₃PW₁₂O₄₀ (TPA) and H₄[W₁₂SiO₄₀] (STA). Catalysts were named as: TPA-HSAG, TPA-AC, STA-HSAG, STA-AC. Moreover, all the catalysts were characterized by a model reaction test, the dehydration of isopropanol (IPD), as well as by X-ray diffraction and thermogravimetric analysis.

Catalytic tests were carried out in a batch reactor, at 140 °C and 30 bar of inner He, using 90 ml of solvent and 15% of catalyst mass versus fructose mass. Liquid products were analyzed by liquid chromatography (Agilent, HPLC), equipped with a Hi-plex H column and an index refraction detector; and by gas chromatography (Varian 3350, GC) equipped with a capillary column SPB-5 and a FID detector. Also these liquids were analyzed Inductively Coupled Plasma mass spectrometry (ICP) in order to detect the HPA leaching.

3. Results and discussion

Firstly, the surface acidity was measured by isopropanol dehydration and the results are shown in Table 1. It can be established the following acidity order: STA-HSAG>STA-AC≈TPA-HSAG>TPA-AC>Amb-15H. The

Table 1. Catalytic results after 6 h of fructose dehydration reaction with different catalysts in EtOH/H₂O (9:1).

Catalyst	IPD activity (mmol/min*g)	Conv (%)	EMF Yield (%)	E.lev Yield (%)
Amb-15H	1.7	76	20	1.5
STA-HSAG	3.7	78	27	1.6
STA-CA	2.3	86	38	1.5
TPA-HSAG	2.3	63	15	0.2
TPA-CA	2.2	61	14	0.3

samples show less catalytic activity values in agreement with acidity characterization by IPD tests. Under these conditions (presence of H₂O), Amb-15H seems to be more acid than the HPA samples in spite of IPD order.

Finally, when ethanol is used as solvent a remarkable improvement is observed for STA-HSAG. Figure 1

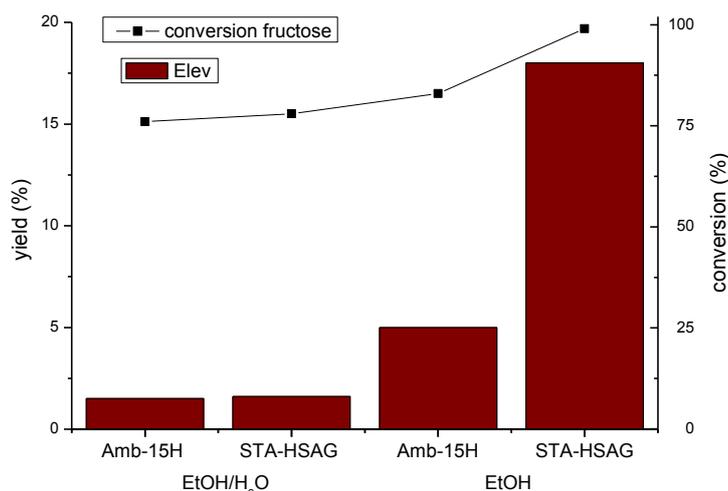


Figure 1. E.lev yield and fructose conversion for STA-HSAG and Amb-15H using different solvents.

dehydration of fructose was studied using three solvents: pure water, ethanol/water (9:1) and pure ethanol. In water, HMF and LA were not significantly detected. Using the ethanol/water solvent, EMF and E.lev, i.e. the alkylated products of HMF and LA were obtained. Table 1 shows the results obtained with the different catalysts and this second solvent. The best results were achieved with STA containing catalysts. Nevertheless, TPA

samples show less catalytic activity values in agreement with acidity characterization by IPD tests. Under these conditions (presence of H₂O), Amb-15H seems to be more acid than the HPA samples in spite of IPD order. Finally, when ethanol is used as solvent a remarkable improvement is observed for STA-HSAG. Figure 1 shows the yields of major interest product (E.lev) after 6 h in reaction with both solvents. In this figure it can be seen a small difference between STA-HSAG and Amb-15H when ethanol/H₂O was used. But, when the reaction is carried out in pure ethanol, the yields of E.lev increases from 1.6% to 18% in the case of STA-HSAG, and from 1.5% to 5% with Amb-15H. The same solvent effect was observed when the used catalyst was TPA-HSAG. Therefore, water plays an important role in acidic deactivation of HPA supported over carbonaceous materials, but not in Amb-15H deactivation.

4. Conclusions

STA-HSAG is the best acid catalyst, surpassing Amb-15H, in the fructose dehydration reaction using ethanol as solvent. This behavior agrees with catalytic activities data obtained with the IPD model reaction. Interestingly, the catalytic activities of HPAs decrease strongly when water is involved as solvent.

References

1. P. Gallezot, Chem. Soc. Rev. 41 (2012) 1538–1558.
2. J.C. Serrano-Ruiz, J.A. Dumesic, Energy Environ. Sci. 4 (2011) 83–99.
3. A. Corma, S. Iborra, A. Velty, Chem. Rev. 107 (2007) 2411–2502.
4. P. A. Son, S. Nishimura, K. Ebitani, Reac. Kinet. Mech. Cat. 106 (2012) 185–192.

Selective Oxidation of Biobutanol Using Noble Metal Supported Nanoparticles Under Base Free Conditions

Inaki Gandarias^a, ^a Ewa Nowicka^b, Peter J. Miedziak^b, Stuart H. Taylor^b

^a *Department of Chemical and Environmental Engineering, University of the Basque Country (UPV/EHU), Alameda Urquijo s/n 48013 Bilbao, Spain.*

^b *Cardiff Catalysis Institute, School of Chemistry, Cardiff University, Main Building, Cardiff, CF10 3AT, UK.*

*Corresponding author: inaki_gandarias@ehu.eus

1. Introduction

Biobutanol can be readily obtained by the acetone-butanol-ethanol (ABE) fermentation of biomass. As a biofuel, bio-butanol has several advantages over ethanol, such as higher energy content, lower water absorption and better blending ability. Biobutanol could also become a key building block in future biorefineries as some derivatives have wide applications. For instance the selective oxidation of n-butanol to butyraldehyde and butyric acid gives access to valuable products such as 2-ethylhexanol, 2-ethylhexanoic acid, polyvinyl butyral and butyrate cellulose esters.

The selective oxidation of n-butanol can be performed in the liquid or gas phase. Liquid-phase processes have the advantage of requiring significantly lower temperatures 60-120°C. In order to achieve an environmentally friendly process, butanol oxidation with high yields must be accomplished using O₂ as the oxidant and highly active, easily separable and reusable heterogeneous catalysts. Water seems to be the most suitable solvent for this process; mainly because after fermentation biobutanol is obtained at low concentrations in an aqueous solution. In this contribution we have studied the selective oxidation of aqueous n-butanol using Au, Pd and Pt supported nanoparticles under base free conditions. The effect that different factors like the catalyst preparation method, the type of noble metal, the nano-alloy formation and the support have on the n-butanol conversion and on the selectivity towards butyraldehyde and butyric acid are presented and discussed.

2. Experimental

Au, Pd and Pt monometallic, bimetallic and trimetallic catalysts were prepared over TiO₂ (Degussa, P25), C (Cabot Vulcan XC-72R) and CeO₂ (Sigma Aldrich) supports by two different methods: the sol-immobilisation (SOL_PVA) technique using polyvinylalcohol (PVA) as the stabilizing agent¹ and the chemical vapour impregnation (CVI)² method. Catalytic reactions were performed in a 50 mL glass reactor. The reaction temperature was modified from 80 to 120 °C and the O₂ pressure was adjusted to 3 bar.

The physicochemical characteristics of the fresh and used catalysts were determined by transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), CO chemisorption, thermogravimetric analysis (TGA), DRIFT spectroscopy. The metal content of the catalysts was determined by MP-AES.

3. Results and discussion

The catalytic system formed by Au-Pd nanoparticles supported on TiO₂ showed to be very effective for the selective production of butyric acid. Results from the activity tests revealed a synergistic effect between Au and Pd. The preparation technique significantly affected the size of the supported Au-Pd nanoparticles. The highest value for n-butanol conversion and butyric acid selectivity was obtained with the preparation technique that led to the smallest particle size distribution: sol-immobilization. The use of higher amount of PVA in the preparation method yielded a catalyst with a smaller and narrower particle size distribution,

however (see Figure 1), it also reduced the accessibility of reactants to the active sites. Among the different methods to remove the stabilizing agent from the surface of the catalyst, heating with reflux with water at 90°C was the most effective to enhance the surface exposure of the nanoparticles and their catalytic activity. The resulting catalyst was very active (90% n-butanol conversion), selective (92% butyric acid selectivity) and stable during three consecutive runs.

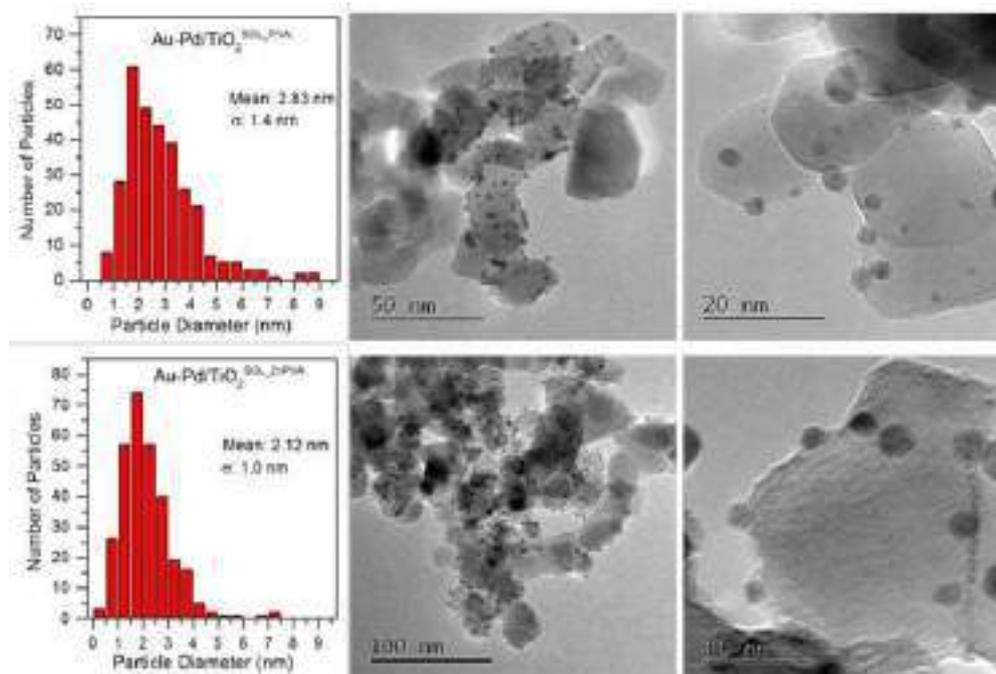


Figure 1. Effect of the amount of PVA on the particle size distribution of Au-Pd/TiO₂ catalysts prepared by SOL method.¹

The selectivity towards butyraldehyde could be tuned by using Pt/TiO₂ catalysts. However, very significant Pt leaching (> 58%) was observed even in the presence of small concentrations of butyric acid. In searching for stable metal nanoparticles, Pt based catalysts were synthesised by different methods and using different supports. Catalyst characterisation by XPS and TEM suggested that the observed Pt leaching is related to both the metal-support interaction and the size of the metal nanoparticles. Using carbon as the support and CVI as the preparation method an active and selective catalyst was synthesised; moreover Pt leaching decreased to less than 1%. The study of product evolution with reaction time revealed that butyraldehyde selectivity decreased with increasing n-butanol conversion (Figure 2). This was ascribed to n-butanol acting as a radical inhibitor in the uncatalysed oxidation of butyraldehyde to butyric acid. .

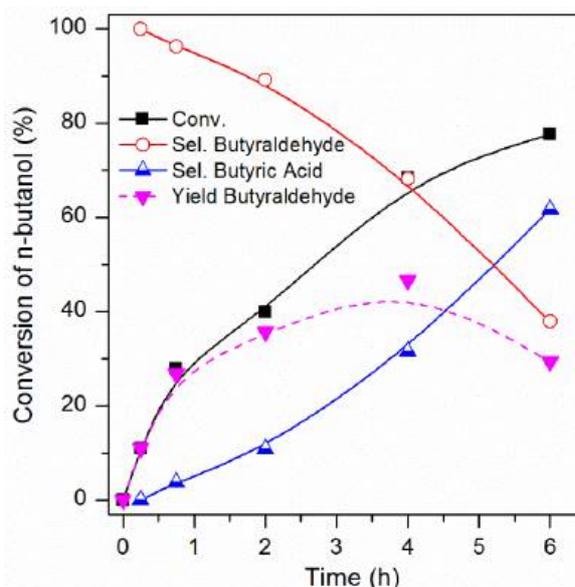


Figure 2. Evolution of n-butanol conversion, selectivity towards main products and yield of butyraldehyde with reaction time.³

References

1. I. Gandarias, P. J. Miedziak, E. Nowicka, M. Douthwaite, D. J. Morgan, G. J. Hutchings and S. H. Taylor, *ChemSusChem*, 8 (2015) 473-480.
2. M. M. Forde, L. Kesavan, M. I. Bin-Saiman, Q. He, N. Dimitratos, *et. al*, *ACS nano*, 8 (2014) 957-969.
3. I. Gandarias, E. Nowicka, B. J. May, R. D. Armstrong, P. J. Miedziak, S. H. Taylor, *Cat. Sci. Tech.* 6, (2016) 4201-4209.

ODH reaction on VMgO-SiC structured catalysts: first clear evidences of a chemical reaction with enhanced selectivity promoted by microwave irradiation

Ignacio Julián^a, Adrian Ramirez^a, Jose L. Hueso^{a,b}, Reyes Mallada^{a,b*} and Jesus Santamaria^{a,b*}

^a Institute of Nanoscience of Aragon and Department of Chemical and Environmental Engineering, University of Zaragoza. C/Mariano Esquillor s/n, 50018 Zaragoza (Spain).

^b Networking Research Center on Bioengineering, Biomaterials and Nanomedicine (CIBER-BBN), 28029, Madrid (Spain)

*Reyes Mallada: rmallada@unizar.es; Jesus Santamaria: jesus.santamaria@unizar.es

1. Introduction

Microwave heating (MWH) is recognized as an alternative way of heating catalytic processes and also it is considered as a tool in process intensification. Although the myth of a specific microwave effect is still an open debate, what is already established is that chemical reactions could be benefited by the so called thermal effects produced under MWH¹. These effects include selective heating, ultrafast heating, local generation of hot-spots and temperature gradients between the gas and solid phases. This last effect was recently demonstrated and measured in our group² and now we propose to exploit it in the oxidative dehydrogenation of propane. This reaction could be tremendously benefited by using microwave heating, as we specifically address the problem of the propene selectivity decrease due to the non-selective homogeneous pyrolysis reactions³. These undesired reactions take place in the gas phase at high temperatures and could be diminished establishing a temperature gradient between the gas and the solid phase.

2. Experimental

VMgO-SiC structured catalysts preparation

The preparation of the VMgO catalyst was done according the work of Kung et al⁴. The catalyst deposition on the monolith was carried out by controlled immersion of the monolithic structured supports in ethanolic suspensions (0.5 g of catalyst in 30 mL) inside an ultrasonic bath for 15 minutes, followed by calcination for 2 h at 250 °C. This process was repeated several times until the desired catalyst loading was achieved (ca. 50 mg of total loading), per monolith (diameter and length 15mm).

Microwave heating system and temperature measurements

Microwave-induced heating was addressed in a TE510 monomodal cavity equipped with a magnetron generator operating at 2.45 GHz (maximum power 300 W). The structured reactor was placed inside a quartz tube with internal diameter 12 mm, introduced in the microwave cavity, at a nodal position where the electric field reaches a maximum. The monolith temperature, measured with a pyrometer, was increased from 500 to 600 °C in steps of 25 °C, varying the microwave power from 50 to 75W. The flow rate was set to obtain a space velocity WHSV equals to 2 Lmin⁻¹ gcat⁻¹. The reactor was pretreated under the reaction atmosphere at 550°C for 2 hours. For conventional heating, the same quartz tube was placed inside an electrical oven. In this case temperature profiles were measured with the pyrometer and a thermocouple located in the central position of the structured reactor, connected to a PID controlled electrical furnace to maintain the desired temperature.

3. Results and discussion

The product distribution for the monolith loaded structured reactor, under conventional or microwave heating, is presented in Figure 1. A huge difference between both heating mechanisms can be easily observed. Specifically, the formation of ethylene and methane is considerably reduced when microwave heating is used as energy source, being almost 80% lower at 600°C. This reduction is due to the lower gas temperature and the homogeneous nature of the ethylene and methane formation mechanism. The huge reduction of the ethylene and methane formation is translated into an increase of the selectivity to propene (7.5% at 600°C) when employing microwave heating over conventional heating.

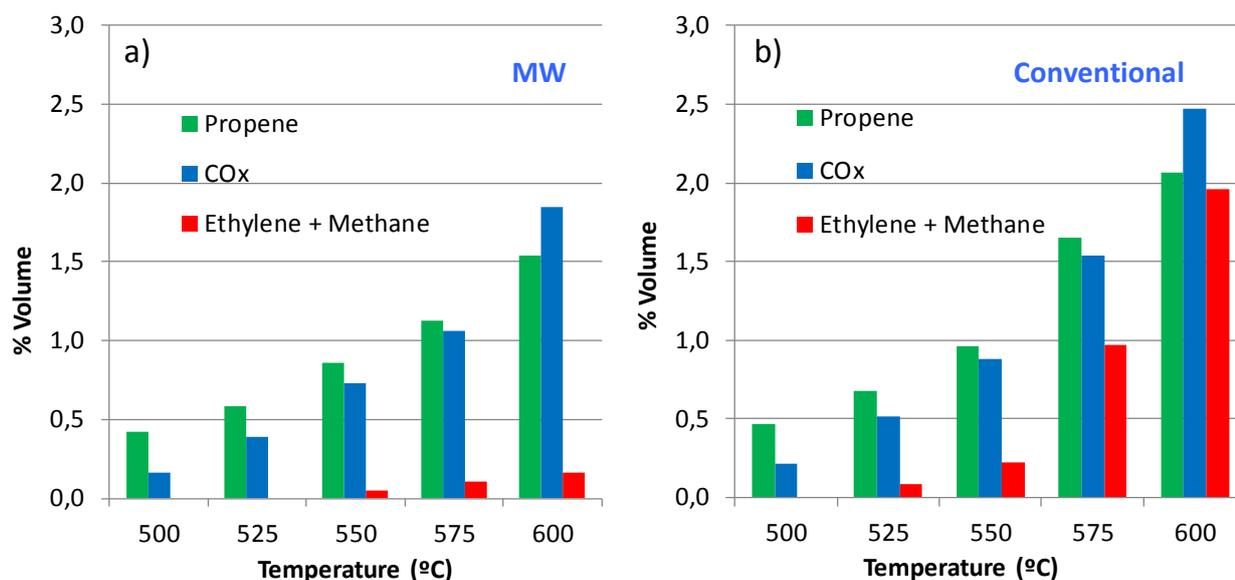


Figure 1. Product distribution of the VMgO-SiC monolith support at different reaction temperatures: (a) Microwave heating; (b) Conventional heating. Q = 100 mL/min. Reaction mixture: 10% Propane, 5 % Oxygen, 85% Helium.

4. Conclusions

We have applied successfully microwave heating for the oxidative dehydrogenation of propane employing VMgO-SiC structured reactors. The homogenous radical formation of ethylene and methane is minimized due to the lower gas stream temperature when microwave heating is used, and, consequently, higher selectivity to propene is obtained compared to conventional heating. Also, it is important to remark that the system that we propose could be applied to any catalyst since it is not necessary that the catalyst itself absorbs microwaves. This opens a new pathway for increasing the product selectivity of any reaction with homogenous undesired gas phase contributions.

Acknowledgements: Financial support from the European Research Council Advanced Grant (HECTOR-267626) and the Regional Government of Aragon (DGA) is gratefully acknowledged.

References

1. A. Ramirez, J. L. Hueso, R. Mallada and J. Santamaria, *Chemical Engineering Journal* 316 (2017) 50–60
2. T. Durka, T. Van Gerven and A. Stankiewicz, *Chem. Eng. Technol.* 32 (2009) 1301-1312
3. V. S. Arutyunov and R. N. Magomedov, *Russian Chemical Reviews*, 81 (2012) 790-822
4. H. H. Kung and M. A. Chaar, US Patent 4777319 (1988)

COMUNICACIONES PÓSTER

POSTER COMMUNICATIONS

Nanopartículas de Rh soportadas sobre CaO-SiO₂ estables para la obtención de hidrógeno ultrapuro mediante reformado seco de metano en reactor de membrana

M. Camino Manjarrés^a, S.R.G. Carrazán^{a,*}, B. Faroldi^b, J. Múnera^b, L.M. Cornaglia^b, E. Gallegos^c, I. Rodríguez Ramos^c, ,

^a Departamento de Química Inorgánica/Facultad de Ciencias Químicas/Universidad de Salamanca, Salamanca, España.

^b Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (FIQ UNL-CONICET/Facultad de Ingeniería Química/Universidad del Litoral, Santa Fe, Argentina.

^c Grupo de Diseño Molecular de Catalizadores Heterogéneos/Instituto de Petroquímica/CSIC, Madrid, España.

*E-mail: silviag@usal.es

1. Introducción

En este trabajo se analiza el efecto de nanopartículas de Rh soportadas sobre CaO(27)-SiO₂, obtenidas a partir de tres sales precursores de rodio diferentes, RhCl₃·3H₂O, (NH₄)₃[RhCl₆]·H₂O y Rh(NO₃)₃, en la obtención de hidrógeno ultrapuro mediante la reacción de reformado seco de metano (DRM) en reactor de membrana.

2. Experimental

2.1. Soporte binario CaO(27)-SiO₂: se preparó por el método de impregnación a humedad incipiente de la SiO₂ (AEROSIL 200, previamente calcinada a 900 °C) con la cantidad necesaria de Ca(NO₃)₂·4H₂O (Panreac PA) para obtener un contenido de 27 % de CaO. [1].

2.2. Catalizadores Rh(X PY)/CaO(27)-SiO₂. La impregnación del soporte binario con Rh (0.2 %, 0.36 % y 0.6 %) se realizó utilizando como sales precursoras, Rh(NO₃)₃ (Aldrich), RhCl₃·3H₂O y (NH₄)₃[RhCl₆]·H₂O (Alfa Aesar) respectivamente, utilizando el mismo protocolo experimental de la sección anterior. La denominación de los catalizadores será Rh(X PY)/CaO(27)-SiO₂, siendo X el porcentaje en peso de Rh (0.2 %, 0.36 % y 0.6 %) y PY (el precursor de la sal de Rh)= N, Cl₃ y Cl₆, respectivamente.

2.3. Test de estabilidad en reactor de lecho fijo. Antes de las pruebas de estabilidad en la reacción de DRM, los catalizadores (50 mg) fueron molidos, tamizados (150 μm) y pre-tratados en atmósfera inerte de Ar a 550 °C durante 1 h y luego de H₂ in situ a la misma temperatura durante 2 h. Para realizar los tests de estabilidad, los catalizadores se mantuvieron 24 h en reacción (32 % CH₄, 32 % CO₂ y 36 % Ar a presión atmosférica) utilizando una relación W/F elevada (W/F = 2.67 x10⁻⁵ g h mL⁻¹) de tal forma que los valores de las conversiones de metano y de dióxido de carbono estuviesen próximas a los valores de equilibrio. Para analizar la estabilidad de los catalizadores, la relación W/F se disminuyó a un valor de 1.33 x10⁻⁶ g h mL⁻¹ obteniéndose conversiones de metano y de dióxido de carbono menores del 10 %. *Tests en reactor de membrana.* Para estos tests, se empaquetó 1g de catalizador para cada prueba, diluida con cuarzo molido (70/100) (2g) con el fin de obtener la altura necesaria de lecho catalítico. El catalizador se pre-trató en atmósfera de Ar a 550 °C y luego se redujo in situ en H₂ a la misma temperatura durante 2 h, antes de someterse a la reacción de DRM.

3. Resultados y discusión

Los resultados de los tests de estabilidad para los catalizadores de Rh soportados sobre CaO(27)SiO₂ se muestran en la Tabla 1. Los catalizadores indicados en colores son activos, estables y no presentan depósitos carbonosos después del test de larga duración, por lo cual son aptos para ser probados en reactor de membrana.

Tabla III.5. Test de estabilidad de Rh(X PY)/CaO(27)-SiO₂-R^a, X= 0.2, 0.36 y 0.6 y PY= sal precursora de Rh (N= Rh(NO₃)₃, Cl₃= RhCl₃.3H₂O y Cl₆= (NH₄)₃[RhCl₆].H₂O), a 550 °C. R_{CH4}= velocidad de reacción [mol g⁻¹catalizador h⁻¹]

Catalizador	R _{CH4} (1h) mol g ⁻¹ h ⁻¹	R _{CH4} (24h) mol g ⁻¹ h ⁻¹	H ₂ /CO ^b
Rh(0.2 N)/CaO(27)-SiO ₂ -R	0.51	0.50	0.28
Rh(0.36 N)/CaO(27)-SiO ₂ -R	0.77	0.49	0.37
Rh(0.6 N)/CaO(27)-SiO ₂ -R	0.55	0.41	0.59
Rh(0.2 Cl ₃)/CaO(27)-SiO ₂ -R	0.44	0.15	0.87
Rh(0.36 Cl ₃)/CaO(27)-SiO ₂ -R	0.99	0.61	0.31
Rh(0.6 Cl ₃)/CaO(27)-SiO ₂ -R	0.34	0.34	0.53
Rh(0.2 PCl ₆)/CaO(27)-SiO ₂ -R	0.00	0.00	0.00
Rh(0.36 PCl ₆)/CaO(27)-SiO ₂ -R	1.10	1.10	0.54
Rh(0.6 PCl ₆)/CaO(27)-SiO ₂ -R	0.84	0.84	0.52

^a W/F= 1.33 x10⁻⁶ g mL⁻¹ h

^b Calculados a partir de las conversiones a 1h

Las conversiones de metano obtenidas en reactor de membrana son mayores que las conversiones obtenidas en reactor de lecho fijo. Utilizando un área de permeación alta (8 x 10⁻⁴ m²), la conversión aumenta con el incremento del flujo de gas de barrido. Cuando la velocidad de gas de barrido fue de 90 mL min⁻¹, la conversión superó entre 31%-40 % al valor de la conversión de equilibrio.

La figura 1 muestra el efecto del flujo de gas de barrido sobre la recuperación de H₂ (hidrógeno permeado/hidrógeno producido) para los tres tipos de catalizadores de Rh estudiados.

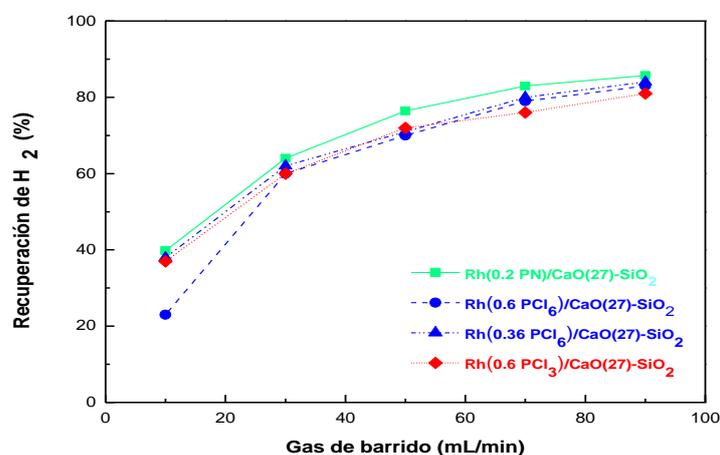


Figura 1. Efecto del gas de barrido sobre la recuperación de H₂ en reactor de membrana para Rh(X PY)/CaO(27)-SiO₂-R, X= 0.2, 0.36 y 0.6 y PY= sal precursora de Rh. W/F: 1.5 x 10⁻³ g mL⁻¹ h⁻¹ y área de permeación 8 x 10⁻⁴ m².

La recuperación de H₂ se incrementa desde un 22 % hasta un 83 % para el catalizador Rh(0.6 PCl₆)/CaO(27)-SiO₂-R, y desde aproximadamente un 40 % hasta un 81%, 84% y 86% para Rh(0.6 PCl₃)/CaO(27)-SiO₂-R, Rh(0.36 PCl₆)/CaO(27)-SiO₂-R y Rh(0.2 PN)/CaO(27)-SiO₂-R, respectivamente, cuando el flujo de gas de barrido alcanza el mayor valor de 90 mL/min.

4.Conclusiones. La alta recuperación de H₂ obtenida con estos catalizadores puede atribuirse a las altas actividades de los mismos, el área de permeación utilizada y el flujo de gas de barrido empleado.

Reformado de metanol con catalizadores de paladio soportados sobre Sm_2O_3 - CeO_2 : Influencia del método de preparación de los catalizadores.

*Antonio Jesús Cendrero Bravo, Guillermo Fernández, Ariadna Álvarez-Montero, Juan José Rodríguez, Luisa María Gómez-Sainero

Sección de Ingeniería Química – Departamento de Química Física Aplicada, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España

*Autor principal: antonio.cendrero@uam.es

1. Introducción

El hidrógeno se presenta como una de las alternativas de futuro a los combustibles fósiles tradicionales por sus menores emisiones contaminantes y de efecto invernadero, y la posibilidad de ser usado en pilas de combustible. Las pilas de combustible de óxido sólido, con alimentación directa de metanol (DM-SOFCs) son una alternativa prometedora para la producción de energía limpia, sin embargo, se ha encontrado que en los ánodos comúnmente utilizados el reformado de metanol a H_2 es muy lento, lo que limita la aplicación de esta técnica a temperaturas por debajo de $1000\text{ }^\circ\text{C}$. El uso de bajas temperaturas es necesario para disminuir los costes de fabricación y el uso de energía para la puesta en marcha, además los problemas de estabilidad a largo plazo de estas pilas se reducirían. Debido a esto, el desarrollo de catalizadores eficientes para el reformado de metanol a bajas temperaturas es muy importante para avanzar en esta tecnología. En trabajos anteriores^{1,2}, se encontró que el catalizador $\text{Pd}/\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ fue activo en el reformado de metanol, obteniéndose muy buenos resultados de actividad y rendimiento a H_2 , a temperaturas relativamente bajas. Con el fin de optimizar estos resultados, se realizó un estudio del efecto del método de preparación en la actividad de estos catalizadores en la reacción de reformado.

2. Experimental

Se prepararon varios catalizadores de $\text{Pd}/\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ con un contenido de Pd del 2% en peso mediante diferentes métodos. El soporte $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.2}$ (CS) se preparó mediante mezcla física de CeO_2 y Sm_2O_3 durante 24 horas o por impregnación a humedad incipiente de $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ sobre CeO_2 . El paladio fue incorporado mediante impregnación sucesiva (SI) o co-impregnación (CI) con $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ utilizando dos precursores de fase activa diferente (PdCl_2 o $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$). Los catalizadores fueron calcinados y reducidos a $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas. Los ensayos se realizaron en un sistema de flujo continuo con un reactor tubular de lecho fijo, alimentando una corriente de metanol/agua (1:1,2 molar) y a una temperatura de reacción de $400\text{ }^\circ\text{C}$. Los productos de reacción se analizaron en un cromatógrafo de gases con detector FID y TCD.

3. Resultados y discusión

Los resultados experimentales obtenidos en la reacción de reformado de metanol con los distintos catalizadores se recogen en la Figura 1. Como se observa, todos los catalizadores fueron activos en el reformado de metanol. Se obtuvieron conversiones de metanol entre el 20% y el 35%, siendo el catalizador PdN/CS SI el que presentó la mayor conversión de metanol. El rendimiento tanto de H_2 como de CO fue elevado

para todos los catalizadores, siendo el más alto el obtenido también con el catalizador PdN/CS SI, con valores entorno al 30% para el H₂. En ningún caso se obtuvo CO₂ como producto de reacción.

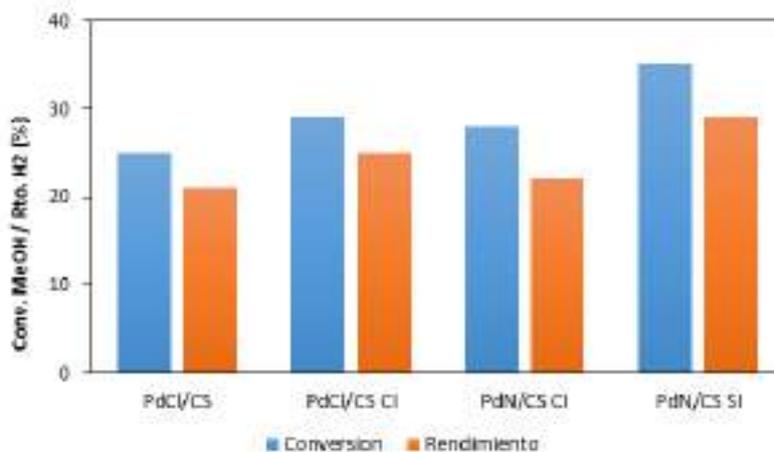


Figura 1. Conversión de metanol y rendimiento a H₂ a 400 °C.

Los resultados de XPS (Tabla 1) mostraron que la especie metálica Pd⁰ fue predominante en todos los catalizadores y que tanto el paladio como el samario se encontraban en la superficie de los mismos. Según estos resultados, el catalizador que resultó más activo (PdN/CS SI) presentaba una mejor distribución del Pd, lo que podría estar relacionado con los mejores resultados obtenidos para este catalizador.

Tabla 1. Resultados de XPS

Catalizador	Pd ⁰ (%)	Pd ²⁺ (%)	Pd ⁰ /Pd ²⁺	Sm/Ce		Pd/Ce		Pd/Sm	
				ICP	XPS	ICP	XPS	ICP	XPS
PdCl/CS	89,6	10,4	8,62	0,5	10,8	0,025	0,6	0,05	0,06
PdCl/CS Cl	90,1	9,9	10	0,5	12,2	0,025	0,3	0,05	0,02
PdN/CS Cl	89,9	10,1	8,9	0,5	8,5	0,025	0,4	0,05	0,04
PdN/CS SI	88	12	7,3	0,5	6,2	0,025	0,2	0,05	0,05

4. Conclusiones

Todos los catalizadores fueron activos en el reformado de metanol en las condiciones de operación ensayadas, obteniéndose altas conversiones de metanol y rendimientos a H₂ y CO elevados. El catalizador PdN/CS SI presentó valores de conversión y rendimiento ligeramente más elevados. Este comportamiento parece estar relacionado con una mejor distribución del Pd en el catalizador.

Agradecimientos: los autores agradecen al Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) la financiación a través del proyecto CTM 2014-53008-R.

Referencias

1. L.M. Gómez-Sainero, R.T. Baker, I.S. Metcalfe, M. Sahibzada, P. Concepción, J.M. López-Nieto, *Applied Catalysis A: General* 294 (2005) 177–187.
2. L.M. Gómez-Sainero, R.T. Baker, A.J. Vizcaíno, S.M. Francis, J.A. Calles, I.S. Metcalfe, J.J. Rodríguez, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009, 48, 8364–8372.

Application of enzymatic extracts from a “CECT” standard strain of CALB as biocatalyst in the in the frame of conventional biodiesel production optimization.

Diego Luna^a, Carlos Luna^{a*}, Leyre Sánchez^b, Almudena Escobar-Niño^b, Juan Calero^a, Alejandro Posadillo^c, Felipa M. Bautista^a, Antonio A. Romero^a.

^a Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Córdoba, España

^b Departamento de Genética, Universidad de Sevilla, Sevilla, España.

^c Seneca Green Catalyst S.L., Campus Tecnológico Rabanales XXI, Córdoba, España

*Autor principal: qo2luduc@uco.es

1. Introduction

The application of biocatalysts in the transesterification process of triglycerides (TG) allows to integrate the glycerol in the form of Monoglyceride (MG), greatly increasing the yield and the environmental sustainability of the conventional biodiesel production process. Thus, by selective ethanolysis, based on the character of the lipases enzymes, that presents 1,3-selectivity, from each mole of TG, 2 moles of fatty acid ethyl esters (FAEE) and 1 mole of MG are obtained. Being this a mixture with physicochemical characteristics viable for its use as biofuel, previously patented as "Ecodiesel"¹.

In this case, the greatest novelty is to overcome the usual associated inconvenient derived from the high cost of the very much purified enzymes until now employed². It was proposed to obtain extracts from standard strains of the same species of commercial lipases. In this sense, *Candida Antarctica* type B (CALB) was chosen. The standard strain was obtained from the CECT (Type Microbial Cultures Spanish Collection). All these research works were developed in order to check the effectivity of these lipases extracts as biocatalytic systems to optimize the production of this proposed biofuel. As well as its biotechnological development, for future application to commercial scale, to enable and make viable the technological development of a sustainable system of biofuel production.

2. Experimental

These enzymatic extracts are obtained from liquid cultures, by lyophilisation with a previous dialysis. So it would be a simpler (and more economically viable) purification method than the highly purified commercial systems. Thus, before obtaining these extracts, we performed a study to determine the optimal conditions of culture of these concrete yeast (culture medium, temperature, culture time, etc.). Then, through a process of lyophilisation and prior dialysis of the liquid cultures, the enzymatic extracts are obtained. These biocatalytic systems are subjected to a primary test for their supposed transesterification activity, by a colorimetric assay with P-Nitrophenyl palmitate (p-NPP). In a next step, they were applied as biocatalysts to the corresponding 1,3-selective TG transesterification reactions. Thus, standard reaction conditions were applied to this process, determined with other similar biocatalytic systems previously³. The reaction yield was determined by Gas Chromatography, applying our own developed method, optimized from the standard and official method.

3. Results and discussion

Once the extracts were obtained in the optimum mediums (YPD and YPL), both containing or without tributyrin (TB), and with the optimal growth time determined (72 h), it was evaluated as biocatalyst in the TG transesterification reaction of Sunflower oil with ethanol. The evolution of the yield along the reaction time is shown in **Figure 1**. Here it could be verified that after 6 hours, in all cases, the optimal conversion values are obtained.

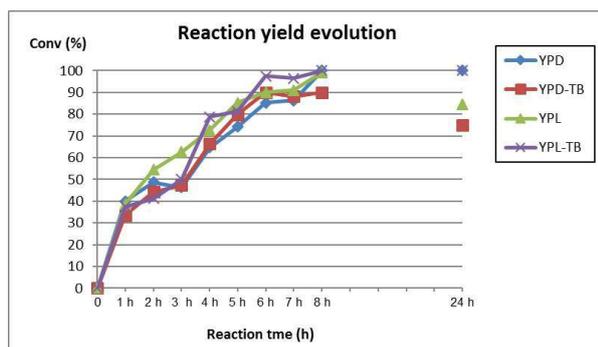


Figure 1. Evolution of the ethanolysis reaction yield along the reaction time, operating under standard conditions: 6 ml oil, 1.75 ml EtOH, 30 ° C, 25 µl of 10 N NaOH aqueous solution, stirring at 300 rpm for 24 h. Using as biocatalyst 0.5 g of CALB enzymatic extract from a CECT standard strain, obtained from a liquid culture, made in different culture mediums.

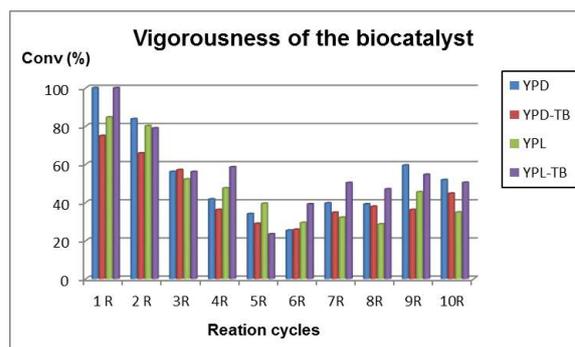


Figure 2. Ethanolysis reaction yield in successive cycles of the same biocatalytic system, operating under standard reaction conditions: 6 ml oil, 1.75 ml EtOH, 30 ° C, 25 µL aqueous 10 N NaOH solution, agitation greater than 300 rpm, For 6 h. Using as biocatalyst 0.5 g of CALB enzymatic extract from a CECT standard strain, obtained from a liquid culture, made in different culture mediums.

Since it is an essential parameter, the process has been carried out with successive reactions carried under identical experimental conditions, using the same reused biocatalytic system, to verify its stability and vigorosity (**Figure 2**). Given the achieved results, we could affirm that this biocatalyst would present better yield and of course would conform a more sustainable production process, than those obtained with commercial, more purified and much more expensive commercial lipases.

4. Conclusions

The feasibility of these CALB enzymatic extracts as biocatalyst is demonstrated. Its use could make considerably more sustainable economically the Ecodiesel production. In all tested cases, enough effective yields are obtained in successive reactions and along the reaction time, demonstrating their biotechnological potential and technical presumed viability at an industrial level.

References

1. J Calero, D Luna, ED Sancho, C Luna, FM Bautista, AA Romero, A Posadillo, J Berbel, C Verdugo, Renewable and Sustainable Energy Reviews 42 (2015), 1437-1452.
2. A Escobar-Niño, C Luna, D Luna, AT Marcos, D Canovas, et al, PLoS ONE 9 (2014)
3. C Luna, C Verdugo, ED Sancho, D Luna, J Calero, A Posadillo, FM Bautista, AA Romero, Molecules 19 (2014), 11419-11439.

Acknowledgements:

This research is supported by the MEC (Project ENE 2016-81013-R), Junta de Andalucía and FEDER funds (P11-TEP-7723), MINECO project (MAT 2012-31127).

Análisis de los parámetros experimentales mediante ANOVA en la transesterificación de girasol con lipasa Lipozyme RM IM como biocatalizador.

Diego Luna^a, Juan Calero^{a*}, Carlos Luna^a, Alejandro Posadillo^b, Felipa M. Bautista^a, Antonio A. Romero^a.

^aDepartamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Córdoba, España

^b Seneca Green Catalysts S.L., Campus Tecnológico Rabanales XXI, Córdoba, España

*Autor principal: p72camaj@uco.es

1. Introducción

Hoy en día tenemos un consumo de combustible superior a 120 millones de barriles/día [1], por lo que está más que aceptado que la era de los combustibles fósiles está llegando a su fin. Aunque inicialmente se consideró al biodiesel convencional como la alternativa adecuada, los inconvenientes que conlleva la presencia de glicerina residual en la mezcla de ésteres metílicos debido al exceso de agua necesaria para su lavado debido a los problemas que a la larga se generan en los inyectores de los motores, desaconseja su utilización. Por ello, en la última década, se han desarrollado alternativas al biodiesel convencional, una de ellas, patentado por la Universidad de Córdoba es el Ecodiesel-100 [2], consistente en 2 moles de FAEE (biodiesel) y 1 mol de MG (monoglicérido), integrando la glicerina en su composición (Figura 1).

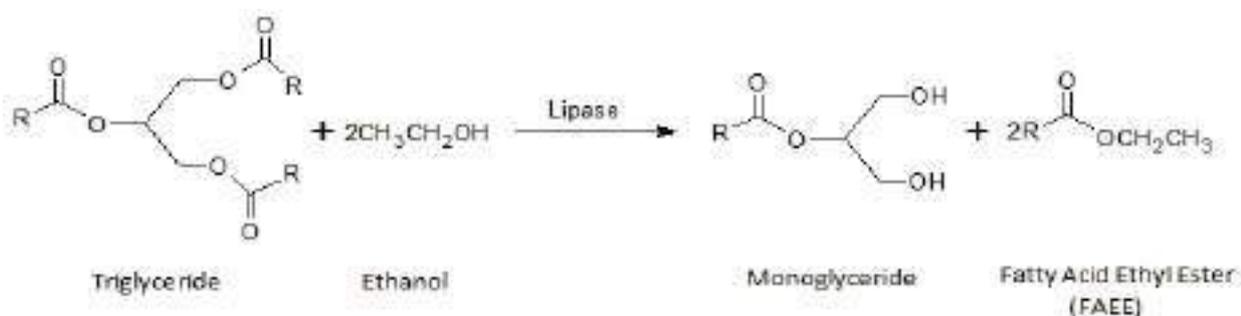


Figura 1. Pie de figura (tamaño 9).

El objetivo principal de este estudio es evaluar la influencia de los parámetros de la reacción, valorando la actividad de la lipasa y la posibilidad de reutilización, para disminuir las limitaciones asociadas con los elevados costes de adquisición de las lipasas. El biocatalizador utilizado en este estudio, *Rhizomucor miehei* (Lipozyme RM IM), ha sido cedido por la empresa Novozyme.

2. Experimental

Se han estudiado los efectos de los parámetros en la reacción de transesterificación parcial y las condiciones óptimas, para selectividad y viscosidad, usando un diseño multifactorial con 3 variables mediante el software StatGraphics® version XVI centurion. Dos de ellos con tres niveles (Cantidad de lipasa RM IM y de NaOH 10 N) y el otro factor (relación molar aceite/etanol) con dos niveles (Tabla 1), dando un total de 18 experimentos. La Tabla 1 muestra los códigos (-1 para el valor inferior, 0 para el valor intermedio y 1 para el valor superior) y la cantidad y unidad asignada para dicho nivel y variable. Todas las reacciones estuvieron el mismo tiempo, 2 horas, y con la misma agitación, 350rpm. Todos los experimentos fueron realizados por duplicado para reducir el error experimental.

Tabla1. Diseño factorial: códigos y valores reales.

Variables	Unidades	Niveles		
		-1	0	1
Cantidad Lipasa RM IM	g	0.01	0.02	0.03
Relación molar Aceite/etanol	mL/mL	12/2.9	-	12/3.5
Cantidad NaOH 10N	μL	25	37.5	50

Una vez optimizados estos parámetros se ha estudiado la posibilidad de reutilización de la lipasa RM IM soportándola en silicagel (0.01 g de lipasa en 0.2 de Silica gel), operando con las condiciones optimizadas.

3. Resultados y discusión

Las gráficas de superficies descritas por el modelo (basadas en la optimización mediante RSM, response surface methodology) muestran los efectos de las variables independientes sobre la selectividad (Figura 2) y la viscosidad (Figura 3).

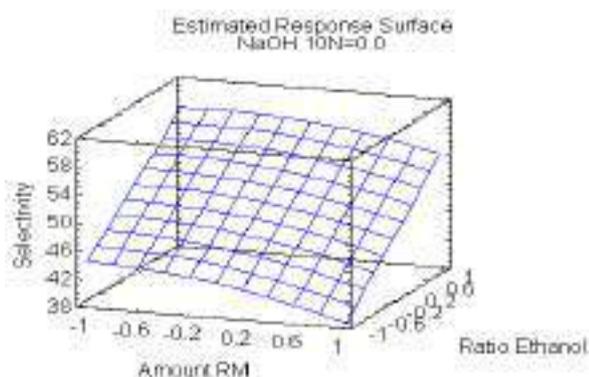


Figura 2. Superficie respuesta (Selectividad).

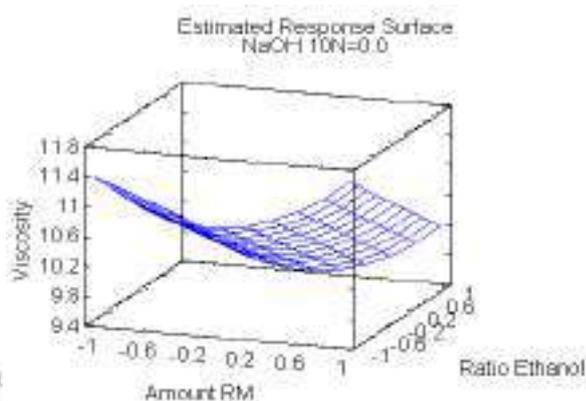


Figura 3. Superficie respuesta (Viscosidad).

Se han obtenido como condiciones óptimas: relación molar aceite/etanol 6:1, 0.215g de biocatalizador soportado en silicagel (0.015g Lipasa/0.2g silicagel), 35 °C temperatura de reacción, 120 min tiempo de reacción and 50 μL de NaOH 10N; los cuales dieron como resultados: conversión 70%, selectividad 65% y viscosidad cinemática 9.3mm²/s). Además, la lipase Lipozyme RM IM mantuvo su actividad después de ser usada en 15 reusos.

4. Conclusiones

La metodología descrita para la producción del Ecodiesel ofrece un rendimiento atómico comparativamente mayor (100%) con respecto al biodiesel convencional (entorno al 90%). Además, con esta metodología se evita la etapa de purificación de la glicerina, con el consiguiente ahorro en agua y tiempo.

Referencias

1. J. Calero, D. Luna, E.D. Sancho, C. Luna, F.M. Bautista, A.A. Romero, A. Posadillo, J. Berbel, C. Verdugo-Escamilla, Renewable and Sustainable Energy Reviews. 42 (2015) 1437-1452.
2. D. Luna, F.M. Bautista, V. Caballero, J.M. Campelo, J.M. Marinas, A.A. Romero. Method for producing biodiesel using porcine pancreatic lipase as an enzymatic catalyst. European Patent EP 2 050 823 A1; (2009).

Síntesis y estructuración del MOF FeBTC para la síntesis de Fischer-Tropsch

A. Egaña,^a *O. Sanz,^a L. Oar-Arteta,^b J. Gascon,^b F. Kapteijn,^b M. Montes^a

^a Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Donostia-San Sebastian

^b Delft University of Technology, Delft, The Netherlands

*Autor principal: ane.egana@ehu.eus

1. Introducción

La búsqueda de energías limpias ha conducido al desarrollo de tecnologías como es la biomasa a líquido (BTL), con el cual se puede producir biocombustible mediante la síntesis de Fischer-Tropsch (FT). Al obtener gas de síntesis a partir de la biomasa la relación H_2/CO es menor que 2 siendo los catalizadores basados en Fe los más interesantes ya que son capaces de realizar la reacción de WGS que ayuda a ajustar la relación H_2/CO a 2. Recientemente, las matrices reticulares metal-orgánicas (MOF) han surgido como precursores prometedores para la síntesis de nano-materiales, debido a su estructura, dispersión metálica y propiedades texturales. Santos y col. [1] consiguieron un catalizador de Fe (Fe@C) altamente activo y estable en la síntesis de FT mediante la utilización del MOF FeBTC. Por otro lado, los sistemas estructurados presentan algunas ventajas frente a los catalizadores en polvo en reactores convencionales de FT, como la baja pérdida de presión, menores problemas difusionales y mejoras en la transferencia de calor [2], lo que puede ser crítico en reacciones exotérmicas como la síntesis de FT donde la eliminación del calor es imprescindible para mantener la selectividad.

En este trabajo se ha estudiado la estructuración del Fe@C sobre monolitos metálicos para la síntesis de FT. Se han estudiado 2 estrategias para llevar a cabo la estructuración del MOF: crecimiento in-situ sobre la superficie metálica del monolito durante la síntesis del FeBTC y recubrimiento por inmersión mediante la preparación de una suspensión estable del MOF de Fe.

2. Experimental

La síntesis del FeBTC se realizó tal y como realizan M. Sanchez-Sanchez y cols. [3]. Sin embargo, se realizaron algunas modificaciones en los reactivos utilizados: se utilizó $Fe(NO_3)_3$ en vez de $FeCl_3$ y NH_4OH en vez de $NaOH$. Los cloruros pueden producir corrosión por picadura en superficies metálicas y el Na hay que eliminarlo para evitar el proceso de limpieza cuando el catalizador es depositado directamente en el monolito. Se estudió el depósito de Fe@C sobre monolitos de Fecralloy® (290 cpsi, L = 30 mm, D = 16 mm), que previamente fueron tratados a 900 °C durante 22 h para obtener una capa de alúmina rugosa que promueve la adherencia del catalizador. Para ello se estudiaron dos estrategias: método in-situ y recubrimiento por inmersión. En el método in-situ se colocaron dos monolitos dentro de la síntesis. En proceso de recubrimiento por inmersión se prepararon diferentes suspensiones del MOF FeBTC, utilizando dos tipos de aditivos. El primero fue una alúmina coloidal (Nyacol AL20) que se escogió por la similitud que tiene con la superficie del substrato estructurado. El segundo aditivo estudiado fueron unas nanofibras de carbono (Baytubes C70P), dado su similitud con el catalizador. Una vez depositado el FeBTC fue pirolizado (500 °C, 8 h en Ar) y pasivado. La actividad catalítica en la síntesis de FT se midió en un reactor de lecho fijo a T=220 y 340 °C, a 20 MPa.

3. Resultados y discusión

Los resultados de caracterización (DRX, fisisorción de N_2 y TGA) mostraron que la utilización de $Fe(NO_3)_3$ no presenta ningún inconveniente en la síntesis de $Fe@C$. Además, los resultados de actividad en la síntesis de FT son bastante parecidos a los valores obtenidos con compuesto comercial de Aldrich, con la diferencia de que ofrece mayor selectividad a C_{5+} (Figura 1). En cambio la utilización del NH_4OH sí presentó inconvenientes, ya que acompleja el Fe impidiendo la formación del MOF. Debido a este resultado y el impedimento que supondría la limpieza del Na al depositar el catalizador sobre un monolito por el método in-situ, se realizó la síntesis sin NaOH. Tal y como se observa en la Figura 1 el MOF preparado por la síntesis sin la presencia de Na ofrece una conversión considerablemente más baja. Además, la adherencia que se obtuvo en los monolitos preparados por el método in-situ no fue buena (alrededor del 50%), por lo que se abandonó dicha estrategia y se estudió el depósito del catalizador por recubrimiento por inmersión.

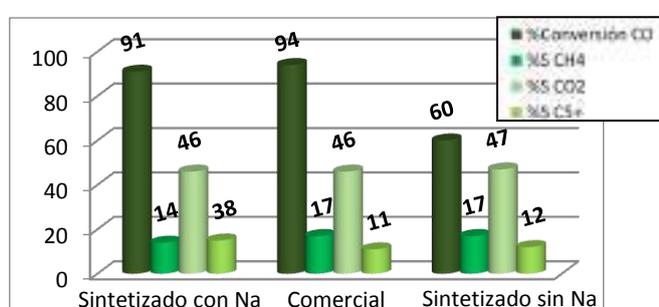


Figura 1. Actividad catalítica del catalizador a 340 °C.

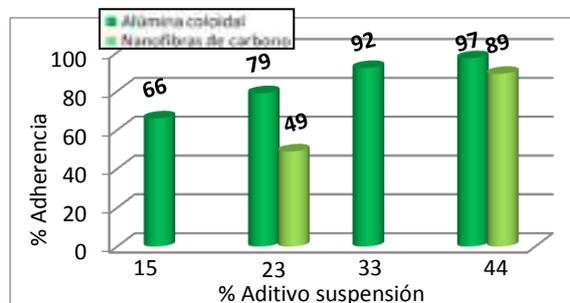


Figura 2. Efecto de la proporción de los aditivos en la adherencia.

Para el proceso de recubrimiento por inmersión se seleccionaron dos aditivos diferentes: alúmina coloidal y nanofibras de carbono. La alúmina coloidal es químicamente compatible con la superficie metálica que está recubierta por agujas de alúmina tras la calcinación. Y los nanotubos de carbono son compatibles con el catalizador $Fe@C$. Los resultados de adherencia muestran que con los dos aditivos utilizados se obtienen adherencias excelentes (> 85%), siendo necesario una mayor cantidad de nanofibras de carbono para alcanzar la calidad de recubrimiento deseado (Figura 2). Esto puede deberse a que la adherencia entre el catalizador y la superficie metálica es más importante que la cohesión de entre las partículas de catalizador.

4. Conclusiones

Los resultados muestran que es posible estructurar el catalizador $Fe@C$ sobre monolitos metálicos, siendo el método más efectivo el proceso de recubrimiento por inmersión debido a la dificultad de eliminar el Na sobre los propios monolitos. Además, la alúmina coloidal se muestra como mejor aditivo ya que es capaz de mejorar la adhesión (entre el catalizador y la superficie metálica del monolito) y la cohesión (entre las propias partículas de catalizador).

Referencias

1. V. P. Santos, T.A. Wezendonk, J.J. Delgado Jaén, et al, Nature Communications (2015) 1-8.
2. P. Ávila, M. Montes, E. E. Miró, Chem. Eng. J. 109 (2005) 11-36.
3. M. Sanchez-Sanchez, I. de Asua, D. Ruano, K. Diaz, Cryst. Growth Des. 15 (2015) 4498-4506.

Agradecimientos

Los autores agradecen al MINECO y a los fondos FEDER (ENE2012-37431-C03, ENE2015-66975-C3 y CTQ2015-73901-JIN), por la ayuda predoctoral de A. Egaña (BES-2013-065202) y (EEBB-I-16-10915) y al GV por IT1069-16.

Uso de microondas en la obtención catalítica de furfural a partir de biomasa.

Sánchez, V.,^{a,*}, Dafinov, A.^a, Salagre, P.^a, Cesteros, Y.^a

^aUniversitat Rovira i Virgili, Tarragona, España

*Autor principal:vladimir.sanchez@urv.cat

1. Introducción

La obtención catalítica de furfural a partir de biomasa es un procedimiento de elevada importancia industrial debido a las posibilidades sintéticas de éste (1). Esto hace que el estudio de su producción sea un tema de interés. En la actualidad hay bastantes métodos que involucran el uso de ácido sulfúrico como catalizador, lo cual implica corrosión y dificultad de recuperación (2); o el uso de sólidos ácidos como catalizadores en reactores convencionales a temperaturas entre 140- 200 °C(3).

En nuestro trabajo se ha estudiado la utilización de la tecnología microondas en la producción de furfural a partir del extracto de xilosa de la cáscara de almendra molida, con el fin de reducir temperatura de reacción, y con ello el gasto de energía. El estudio se ha realizado utilizando β -zeolitas con diferente acidez (formas protonada y sulfonada) como catalizador heterogéneo, medio bifásico (agua/tolueno) y diferentes temperaturas (120, 140, 160 y 180 °C) durante 2 h de reacción. Los resultados se comparan con los obtenidos mediante la utilización de un reactor convencional y con sistemas en ausencia de catalizador sólido, así como en algunos casos a 4 h de reacción.

2. Experimental

Preparación de extracto de xilosa a partir de biomasa: se pesan 5 g de cáscara de almendra molida procedente de “Unió Corporació Alimentària SCCC” de Reus, se añaden 50 mL de ácido sulfúrico al 1 % (m/v) y se deja reaccionar en un horno microondas (MILESTONE) a 120 °C y 600 W durante 30 min. El crudo se filtra a vacío y la parte líquida se guarda y etiqueta (extracto). El extracto resultante presenta un pH de 1,14.

Preparación de β -zeolita protonada (H- β): se introducen 2 g de β -zeolita amónica (β -NH₄⁺) comercial (ZEOLYST) en la mufla, y se calcina a 540 °C durante 5 h y se deja enfriar en el desecador.

Preparación de β -zeolita sulfonada (β -sulfonada): se seca 1 g de H- β a 110 °C durante 12 h, posteriormente se añade a un matraz con 50 mL de tolueno, y se le añade 1,3 g de 2-(4-Chlorosulfonylphenyl)ethyltrimethoxysilane (CSPETMOS) y se deja reaccionar a reflujo durante 12 h. El crudo se lava en centrífuga con: tolueno (3x50 mL), metanol (3x50 mL), agua (6x50 mL). Se disuelve en una disolución de ácido sulfúrico 1 % (m/v) y se deja agitando 12 h. Finalmente se lava en centrífuga con agua (6x50 mL). Se seca en estufa a 80 °C.

Reacción catalítica en microondas: Se añade 25 mL de extracto junto con un imán de agitación en el reactor de teflón, se añade 0,156 g de catalizador si es el caso, y 25 mL de tolueno. Se llevan a cabo las reacciones a 600 W durante 2 h y en algún caso 4 h, variando la temperatura según corresponda a cada caso y siempre con una rampa de calentamiento y de enfriamiento de 15 min.

Reacción catalítica en reactor convencional con agitación mecánica: Se añade al reactor 25 mL de extracto, 25 mL de tolueno y 0,156 g de catalizador si es el caso. Se llevan a cabo las reacciones durante 2 h, variando la temperatura según corresponda.

3. Resultados y discusión

Los valores de área BET de las β -zeolitas utilizadas como catalizadores fueron $283 \text{ m}^2/\text{g}$ para la H- β y $235 \text{ m}^2/\text{g}$ para la β -sulfonada. La valoración potenciométrica de la β -sulfonada mostró una acidez para esta muestra de $0.76 \text{ meq H}^+/\text{g}$.

En la *Figura 1* se muestra como varía la obtención de furfural (mg/ml extracto) en la fase tolueno, con la temperatura en horno microondas, en cuatro casos diferentes. Se observa que los mejores resultados se obtienen con la β -sulfonada, el catalizador más ácido, a 140°C y 160°C en 4 y 2 h, respectivamente. Sin embargo, se observa también que con el uso de catalizador sólido se llega a un máximo a partir del cual decrece, efecto que no se observa sin catalizador sólido. Estos catalizadores favorecen la formación de furfural pero también reacciones secundarias, que se incrementan dependiendo de la acidez del catalizador, de la temperatura y del tiempo de reacción.

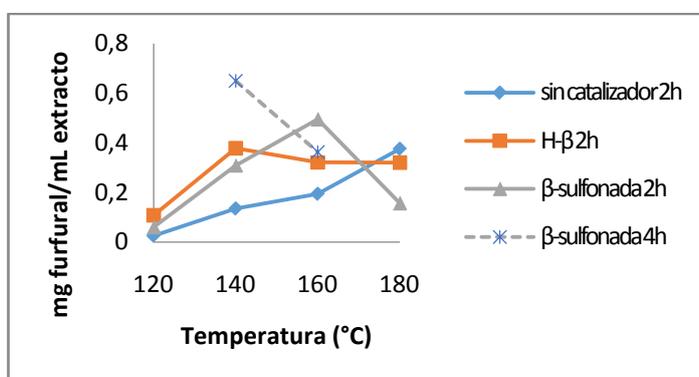


Figura 1. Furfural obtenido en presencia de microondas.

Tabla 1. mg furfural/mL extracto obtenido en microondas (MW) o en convencional (Conv.).

T °C	H- β (MW)	H- β (Conv.)
120	0,108	0,056
140	0,378	0,215
160	0,322	0,298
180	0,320	0,396

En la *Tabla 1* se muestra una comparativa del uso de microondas frente a un reactor convencional utilizando la H- β zeolita como catalizador. El microondas, hasta 160°C produce más cantidad de furfural en la fase tolueno que el método convencional. Las microondas parecen favorecer reacciones secundarias a temperaturas más altas.

4. Conclusiones

La utilización de microondas en el calentamiento de la reacción de obtención de furfural a partir de un extracto de cáscaras de almendras, ha permitido aumentar significativamente la producción de furfural a temperaturas más bajas que utilizando calentamiento convencional, con el consecuente ahorro energético. La mayor acidez de la zeolita β -sulfonada acentúa este comportamiento.

5. Agradecimientos

Agradecemos la financiación al Ministerio de Economía y Competitividad de España (CTQ2015-70982-C3-3-R) y al Fondo Europeo para el Desarrollo Regional (AEI/FEDER, UE).

Referencias

1. Kunkes, E.L., Simonetti, D.A., West, R.M., Serrano-Ruiz, J.C., Gärtner, C.A., Dumesic, J.A., Science. 322 (2008) 417-421.
2. Karinen, R., Vilonen, K.M., Niemelä, M., ChemSusChem. 4 (2011) 1002-1016.
3. Qing, Q., Guo, Q., Zhou, L., Wan, Y., Xu, Y., Ji, H., Gao, X., Zhang, Y., Bioresource Technology. 226 (2017) 247-254.

Reformado seco de metano sobre catalizadores de níquel soportados sobre óxidos de cerio

Miryam Gil-Calvo^a, Jose Ignacio Gutiérrez-Ortiz^a, Miguel Ángel Cauqui^b, Rubén López-Fonseca^a, Maria Pilar Yeste^{b*}

^a *Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco UPV/EHU, 48940 Leioa (Bizkaia)*

^b *Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, 11510 Puerto Real (Cádiz)*

**pili.yeste@uca.es*

1. Introducción

La posibilidad de emplear CO₂ como agente oxidante en la conversión de metano a gas de síntesis confiere al proceso de reformado seco un potencial atractivo para aunar dos objetivos de máximo interés como son la producción de mezclas H₂/CO y la valorización del CO₂¹. La principal limitación de esta tecnología, además de los requerimientos energéticos necesarios, es la formación de coque y su impacto sobre la estabilidad del catalizador. En este trabajo se propone el empleo de catalizadores de Ni soportados sobre óxidos de cerio cuya movilidad de oxígeno puede contribuir a minimizar el efecto negativo de la deposición de residuos carbonosos sobre el comportamiento catalítico durante tiempos de operación largos.

2. Experimental

Los catalizadores han sido preparados mediante precipitación a partir de acetato de níquel, seguido de una etapa de secado y calcinación a 850 °C. Como soportes se han utilizado CeO₂ (Ce), Ce_{0,13}Zr_{0,87}O₂ (CZ) y La_{0,04}Ce_{0,13}Zr_{0,83}O₂ (LaCZ), que previamente se han estabilizado a la misma temperatura. El contenido nominal de Ni es del 15% en peso. Las muestras han sido caracterizadas mediante ICP-AES, fisisorción de N₂, XRD, XPS, TEM, H₂-TPR y TGA (muestras usadas). Los estudios de la actividad catalítica se han llevado a cabo en un reactor de cuarzo de lecho fijo, con forma de U, acoplado a un cromatógrafo de gases. Los catalizadores (50 mg) se han activado in situ por reducción a 600 °C. Se ha empleado como alimentación una mezcla sin diluyente de 25 cm³ min⁻¹ de CO₂ y 25 cm³ min⁻¹ de CH₄, equivalente a una velocidad espacial de 60000 cm³ h⁻¹ g⁻¹. Los ensayos se han llevado a cabo a 750 °C.

3. Resultados y discusión

Los resultados de reducibilidad de los catalizadores revelan la presencia de especies de NiO con distinta interacción con el soporte, con picos de reducción a 380 y 550 °C. Estos resultados concuerdan con los resultados de XPS, que establecen la presencia de dos tipos de NiO libre. Con respecto a la movilidad de oxígeno el catalizador Ni/Ce presenta unas mejores propiedades que su análogo Ni/CZ. Asimismo, la presencia de La₂O₃ (Ni/LaCZ, 5%La₂O₃) induce cambios significativos en la reducibilidad del catalizador Ni/CZ (Tabla 1). En la Figura 1 se muestra la evolución de la conversión de metano con el tiempo para los tres catalizadores. Esencialmente el comportamiento es similar. Así inicialmente la conversión alcanzada es del 75-85%, aunque cae paulatinamente hasta un valor comprendido entre 54-65% (Tabla 1). No obstante,

sí se pueden apreciar diferencias considerables en relación a la velocidad de la caída de la conversión. En el caso del catalizador Ni/Ce es relativamente lenta y por encima de 6 h, la conversión es estable. Por el contrario, para el catalizador Ni/CZ es más rápida (ocurriendo en un intervalo de 4 h), y la caída es todavía perceptible en todo el intervalo de tiempo estudiado. La adición de La₂O₃ al soporte CZ contribuye a ralentizar la pérdida de actividad.

Tabla 1. Propiedades y datos de actividad (al cabo de 24 h en reacción) de los catalizadores estudiados.

Catalizador	S _{BET} , m ² g ⁻¹	H _{2(suporte)} , mmol g ⁻¹	X _{CH₄} , %	X _{CO₂} , %	H ₂ /CO	CO/CO ₂	Coque, %	T _{combust.} , °C
Ni/Ce	8	0,64	65,3	77,3	0,8	3,2	12	607
Ni/CZ	12	0,22	54,2	69,5	0,8	2,3	30	603
Ni/LaCZ	12	0,12	59,7	74,1	0,8	2,7	23	623

Por otra parte debe destacarse que, aunque el reformado se ha llevado a cabo en condiciones estequiométricas, la conversión de CO₂ es ligeramente superior a la de CH₄. Esto es debido a la contribución de la reacción inversa de desplazamiento del gas de agua (CO₂ + H₂ ↔ CO + H₂O), que se traduce en valores de la relación H₂/CO inferiores a la unidad (0,8). La formación de coque es el fenómeno responsable de la desactivación de los catalizadores de níquel en el reformado seco de metano. A temperaturas elevadas de reacción estos depósitos se originan debido a la reacción de Boudouard y fundamentalmente a la descomposición del metano². La Tabla 1 incluye la cantidad de residuos carbonosos formada sobre los tres catalizadores. El orden observado es Ni/Ce < Ni/LaCZ < Ni/CZ. En este sentido, parece evidente que la composición del soporte resulta clave para minimizar la deposición y su impacto sobre el comportamiento a tiempos de operación prolongados. La elevada capacidad de almacenamiento de oxígeno proporcionada por la ceria claramente incrementa la resistencia a la formación de coque. En el caso del catalizador Ni/CZ con una menor movilidad de oxígeno, la adición de La₂O₃ introduce centros activos para la gasificación del coque con CO₂.

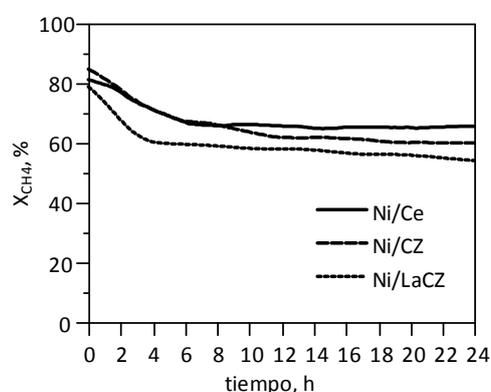


Figura 1. Evolución de la conversión con el tiempo.

4. Conclusiones

Los catalizadores de níquel soportados sobre óxidos de cerio presentan un buen comportamiento en el reformado seco de metano. Aunque el comportamiento catalítico en términos de conversión y producción de hidrógeno es relativamente semejante, se observan diferencias significativas en la velocidad de desactivación. La contribución de la movilidad de oxígeno del soporte seleccionado y la presencia de La₂O₃ como promotor contribuye a minimizar la formación de residuos carbonosos.

Referencias

1. S. Kawi, Y. Kathiraser, J. Ni, U. Oemar, Z. Li, E.T. Saw, ChemSusChem 21 (2015) 3556-3575.
2. Y. Cui, H. Zhang, H. Xu, W. Li, Appl. Catal. A: Gen. 318 (2007) 79-88.

Caracterización de membranas de zeolita para su uso en reactores de membrana

Miriam Tovar¹, Jorge Gorbe¹, Javier Lasobras¹, Javier Herguido¹, Miguel Menéndez¹, Izumi Kumakiri², Hidetoshi Kita²

¹Grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG)

Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A). c/ Mariano Esquillor s/n, 50018 Zaragoza (España)

²Department of Advanced Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Yamaguchi University, 2-16-1 Tokiwadai, Ube 755-8611 (Japón)

*Autor principal: miguel.menendez@unizar.es

1. Introducción

Los reactores catalíticos de membrana permiten aumentar el rendimiento al producto deseado, combinando en un solo equipo la acción del catalizador y la separación producida por una membrana. Un grupo particular de reactores de membrana está basado en el uso de membranas de zeolita, lo que permite retirar diversos productos del medio de reacción. Se ha propuesto el uso de este tipo de reactores en síntesis de metanol, dimetil-eter o Fischer-Tropsch [1-3]. A pesar de las numerosas oportunidades que comportaría este tipo de reactor, y que existen varios trabajos que han mostrado la viabilidad de mejorar el rendimiento con estos reactores respecto al que se obtiene con un reactor convencional, no existe un estudio detallado de la influencia de las condiciones de operación sobre la selectividad y el flujo para este tipo de membranas, en condiciones que sean similares a las que se podrían encontrar en el reactor. Este trabajo pretende contribuir al conocimiento en este campo, proporcionando con ello una base para el diseño racional de este tipo de reactores.

2. Experimental

Se han estudiado membranas de zeolita A, mordenita y zeolita T. Las dos primeras se han preparado en la Universidad de Yamaguchi siguiendo procedimientos descritos en bibliografía y la tercera ha sido suministrada por Mutsui Engineering.

En el lado interno de la membrana (retenido) se alimentaba una mezcla de vapor de agua, nitrógeno, hidrógeno y CO₂, y por el lado externo se introducía argón como gas de barrido. Tanto el permeado como el retenido se analizaban mediante cromatografía de gases.

3. Resultados y discusión

Las Figuras 1 y 2 muestran un ejemplo de los resultados obtenidos con una de las membranas ensayadas. Se puede observar que el flujo de agua es significativamente mayor que los flujos de hidrógeno o CO₂. Esto indica que se produce la adsorción y condensación capilar del agua en los poros de la zeolita, bloqueando el paso de gases permanentes. En la Figura 1 se observa que este efecto de separación selectiva de agua disminuye al aumentar la temperatura, llegando a aproximarse los flujos de agua e hidrogeno a 260°C. También se observa (Figura 2) que el factor de separación aumenta al aumentar la presión parcial de agua en la alimentación, lo que se corresponde con la relación entre la presión parcial de vapor y el diámetro de los poros en que se produce la condensación capilar de acuerdo a la ecuación de Kelvin.

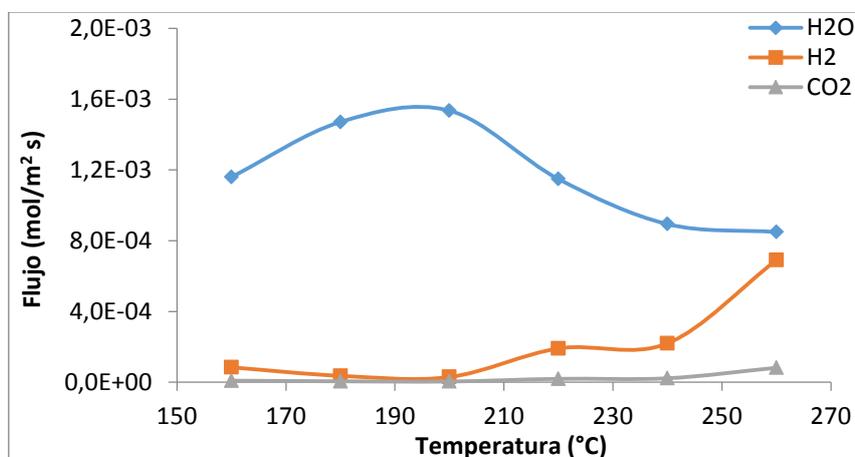


Figura 1. Flujos de permeado en una membrana de zeolita A, en función de la temperatura (presión parcial de vapor de agua en la alimentación = 10 kPa)

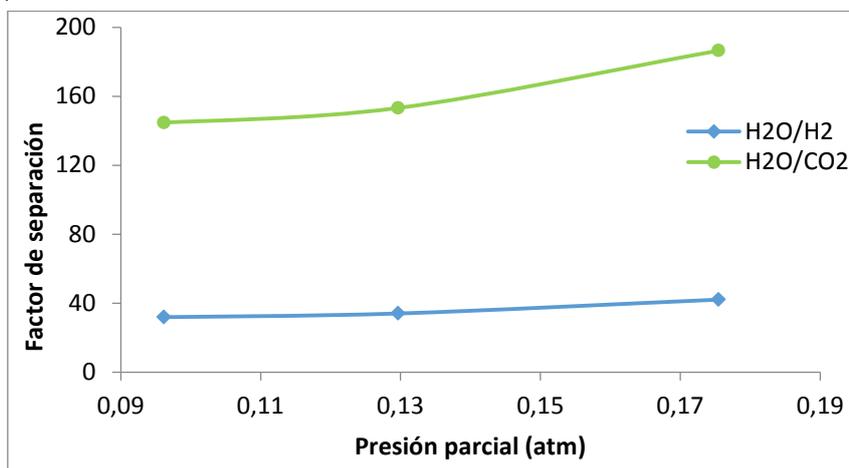


Figura 2. Factor de separación H₂O/H₂ y H₂O/CO₂ en función de la presión parcial de vapor de agua (temperatura= 220°C)

4. Conclusiones

Los ensayos realizados con distintas membranas de zeolita muestran que es posible separar agua y otros compuestos condensables del medio de reacción en condiciones que simulan las que se pueden producir en reactores como los de síntesis de metanol, dimetil-eter o Fischer-Tropsch. Los resultados se deberán incluir en un modelo del correspondiente reactor catalítico de membrana para poder evaluar la viabilidad técnica del sistema.

Referencias

1. M. Menéndez, E. Piera, J. Coronas, J. Santamaría, J, (1999). Zeolite membrane reactor to obtain methanol and other alcohols. Spanish patent application 9901722.
2. M. Menéndez. Inorganic Membrane Reactors for Energy Applications. In Nanoporous Materials for Energy and the Environment. G. Rios, G. Centi, N. Kanellopoulos (eds). Pan Stanford Publ. 2012
3. N. Diban, AT Aguayo, J. Bilbao. Membrane Reactors for in Situ Water Removal: A Review of Applications. Ind Eng Chem Res 2013, 52, 10342–54.

Influencia del método de síntesis de catalizadores basados en Mo₂C soportados en nanofibras de carbono para la hidrogenación catalítica de guayacol

Elba Ochoa,^a Daniel Torres,^a Esther Frecha,^a José Luis Pinilla,^{a,*} Isabel Suelves^a

^a Instituto de Carboquímica, Zaragoza, España

*jlpinilla@icb.csic.es@icb.csic.es

1. Introducción

Los bio-oils producidos mediante pirólisis flash de biomasa lignocelulósica contienen una alta concentración de oxígeno, que aporta desventajas en su utilización directa como combustible. Para solventar esta desfavorable característica, la hidrogenación (HDO) catalítica de bio-oils es considerada uno de los métodos más eficientes y prometedores no obstante, los catalizadores más estudiados conllevan una serie de inconvenientes tales como desactivación, contaminación del producto y/o alto coste económico. Los catalizadores basados en Mo₂C soportado en nanofibras de carbono (CNF) presentan unas propiedades capaces de solventar dichos inconvenientes; sus características similares a los catalizadores basados en metales nobles, los mecanismos de reacción únicos, la baja formación de coque y el bajo coste económico hacen de estos catalizadores una opción viable en el desarrollo de nuevos sistemas catalíticos para la HDO de bio-oils.¹

2. Experimental

Las CNF oxidadas (CNF-ox) utilizadas como soporte fueron producidas mediante el método descrito anteriormente³ y funcionalizadas en dos pasos con HCl y HNO₃. Dos tipos de precursores fueron estudiados en la impregnación de la fase activa: molibdato de amonio (AHM) y MoO₂ obtenido por síntesis hidrotermal con etilenglicol. Por otra parte, tres métodos de síntesis fueron evaluados: vía seca (DI), síntesis hidrotermal (HT) y síntesis hidrotermal utilizando etilenglicol como reductor (HT-EG). Por último, los materiales obtenidos (carga de Mo: 10 %) fueron carburizados en una corriente de H₂ a 750 °C con una rampa de 1 °C/min. Los ensayos de HDO se llevaron a cabo durante 2 horas a 300 °C con una presión de 20 bar de H₂ (medidos a T^a ambiente) y 0.2 g de catalizador en una mezcla de guayacol en n-decano al 3 % vol. Con objeto de modificar la acidez del soporte, las CNF-ox fueron sometidas a un post-tratamiento con N₂ a 650 °C durante 2 horas (CNF-N₂). Este material fue empleado como soporte evaluando su comportamiento según los métodos de síntesis.

3. Resultados y discusión

Los resultados obtenidos en los tres bloques estudiados (precursor, soporte y método de síntesis) se han resumido en la Tabla 1 y Figura 1. Evaluando el precursor (Tabla 1, entradas 1 y 2), se obtienen mejores resultados cuando la fase de MoO₂ se obtiene por síntesis HT vs al MoO₂ generado en la carburización de AHM. Aunque no se aprecian cambios significativos en la conversión de guayacol (69.4 vs. 70.4 %), hay una marcada diferencia entre las selectividades obtenidas en la HDO, debida a la disminución en la obtención de productos intermedios y el aumento en productos de valor añadido como ciclohexano y benceno. En lo que se refiere al soporte, los catalizadores soportados en CNF-N₂ presentan una mejora en la conversión frente a los soportados en CNF-ox al sintetizarlos por HT ó HT-EG (entradas 4-7), mientras que los sintetizados por DI (entradas 2 y 3) muestran valores de conversión similares.

Cabe destacar que todos los catalizadores soportados en CNF-N₂ mejoran significativamente el ratio HDO frente a los mismos catalizadores basados en CNF-ox.

Entrada	Precursor / Soporte	Método de síntesis	Mo ₂ C Tamaño de cristal (nm)	Conversión guayacol (%)	HDO (%)
1	MoO ₂ / CNF-ox	DI	6.5	69.4	48.3
2	AHM / CNF-ox	DI	10.9	70.4	35.1
3	AHM / CNF- N ₂	DI	10.4	62.4	40.5
4	AHM/ CNF-ox	HT	<2	20.9	5.8
5	AHM/ CNF-N ₂	HT	14.2	97.6	84.1
6	AHM/ CNF- ox	HT-EG	9.7	35.7	19.7
7	AHM / CNF- N ₂	HT-EG	14.1	81.3	58.6

Tabla 1. Resumen de resultados

Si bien los datos de caracterización XRD muestran que dominios cristalinos de Mo₂C de mayor tamaño son más activos en la HDO, los resultados con los catalizadores preparados por DI (dominios cristalinos

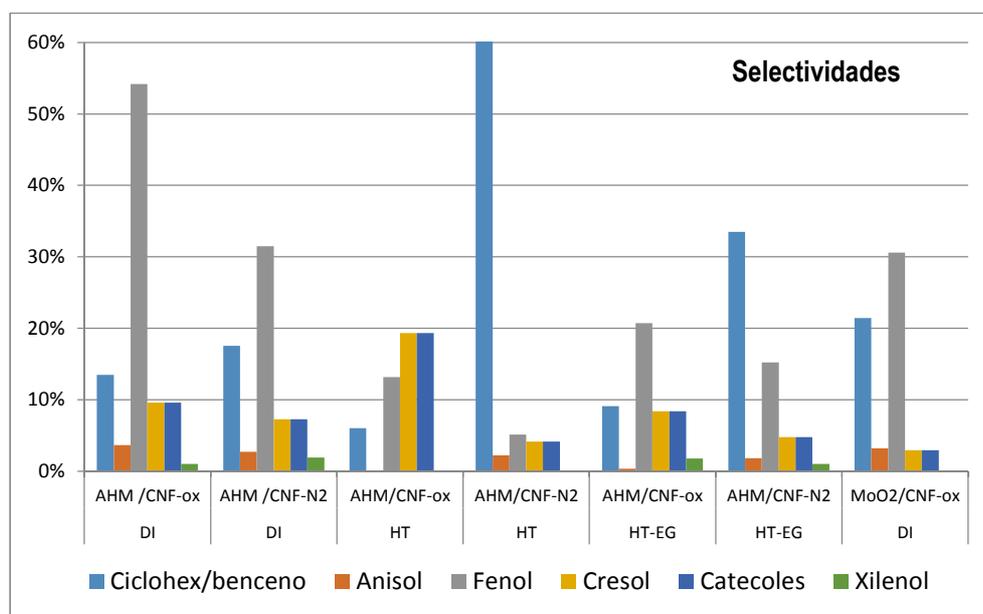


Figura 1. Selectividades de los productos obtenidos después de la reacción HDO empleando catalizadores de Mo₂C

similares) indican el papel fundamental del soporte: una superficie con menos grupos ácidos (CNF-N₂) parece promover una mayor adsorción de fenol que resulta en la formación de compuestos más hidrogenados.

4. Conclusiones

La utilización de MoO₂ como precursor de Mo₂C mejora la selectividad a

productos

desoxigenados sin modificar significativamente la conversión. La acidez de la superficie del soporte y el tamaño del dominio cristalino del Mo₂C influye notablemente en la actividad catalítica. En todos los ensayos realizados, aunque la conversión de guayacol fuera menor con la nanofibra menos ácida, se alcanzó un ratio HDO(%) mayor. Los mejores resultados se obtuvieron mediante síntesis hidrotérmica sin etilenglicol utilizando como soporte las nanofibras tratadas con N₂, obteniendo una conversión de guayacol del 97.6 %, un ratio HDO del 84.1% con una selectividad a ciclohexano/benceno del 60 %.

Referencias

1. Jongerius, A. L., R. W. Gosselink, J. Dijkstra, J. H. Bitter, P. C. A. Bruijninx and B. M. Weckhuysen, ChemCatChem, 2013, 5(10), 2964-2972.
2. Pinilla, J. L., S. de Llobet, R. Moliner and I. Suelves, Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 200, 255-264.

Role of Mo in catalysts based on noble metals in hydrodeoxygenation reactions

D. Ballesteros-Plata, A. Infantes-Molina*, E. Rodríguez-Aguado, P. Braos-García, E. Rodríguez-Castellón

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

*Corresponding author: *ainfantes@uma.es*

1. Introduction

The use of bio-energy as a renewable alternative to fossil fuels is nowadays attracting more and more attention. The bio-fuel from biomass seems to be a potential energy substitute for fossil fuels since it is a renewable resource that could contribute to sustainable development and global environmental preservation and it appears to have significant economic potential¹. The problem is its high oxygen content, which gives undesirable properties for combustion. To remove oxygen, catalytic hydrodeoxygenation (HDO) reactions are carried out. Monometallic Mo/Si, Pt/Si as well as bimetallic PtMo/Si catalysts were prepared and evaluated in the hydrodeoxygenation (HDO) reaction of dibenzofurane (DBF) as a model molecule in biomass derived bio-oil.

2. Experimental

In this study, a bimetallic PtMo catalyst supported on silica containing 2 wt% of metal and a Pt/Mo molar ratio equal to 1 was prepared by incipient wetness impregnation method. Moreover, Pt and Mo monometallic samples, with a total metallic loading of 1%wt, were also synthesized in order to evaluate the synergism between both phases. The prepared catalysts were characterized by different experimental techniques (XRD; H₂-TPR, N₂ physisorption, NH₃-TPD, TEM and XPS) in order to understand its structure, texture and acidic properties, as well as, to correlate catalyst structure-catalytic activity. For the activity tests, 0.25 g of fresh catalysts (particle size 0.85–1.00 mm) were used, diluted with SiC to 3 cm³. Catalytic activity was measured on DBF at 275 °C and 1.5 MPa of H₂; the H₂ flow rate was 30 mL·min⁻¹ and the organic feed flow 0.18 mL·min⁻¹.

3. Results and discussion

The BET surface area values of the monometallic samples do not differ considerably compared to the bimetallic one (Table 1). The bare support isotherm is of type II, characteristic of materials with meso and macroporosity. The supported catalysts underwent an increase of N₂ adsorbed at relative pressures higher than 0.8, indicating the presence of pores of larger diameter. The increase in volume is due to the fact that the active phase is mainly deposited in the interparticular voids of fume silica². XRD showed the presence of MoO₃ diffraction peaks in the case of monometallic Mo/Si sample while no peak was evidenced in the case of Pt/Si one. For PtMo/Si, the presence of tiny diffraction peaks due to the presence of Pt⁰ was only observed. These results show that in the bimetallic sample Mo is dispersed and instead Pt is more agglomerated if compared to monometallic sample. If TPR and TPD data are considered, the behavior of Mo noticeably changes under the presence of Pt. Thus, the TPR profile of Mo/Si sample shows a broad reduction profile with a hydrogen consumption H₂/Mo equal to 1.01, due to the reduction of Mo(VI) into

Mo(IV). Instead, in the bimetallic sample the hydrogen consumption is very low. In line with this, a similar behavior is observed from NH₃-TPD data (Table 1). Mo/Si sample desorbs a large amount of ammonia mainly in the range of weak strength acidity. Nevertheless, the acidity is much more moderate in the case of monometallic Pt and bimetallic PtMo samples. These data point to a kind of interaction between Pt and Mo that modulates the reducibility and acidity of the bimetallic catalysts.

Monometallic catalysts were evaluated in the HDO reaction of dibenzofuran, at 275 °C and 15 bar of pressure (Figure 1). These catalysts fail to achieve the conversion values obtained with the bimetallic catalysts, the best conversion being that of the monometallic Pt catalyst, which showed a HDO conversion value of 55%. Monometallic molybdenum oxide catalyst did not showed activity under the same conditions. While, bimetallic catalyst showed a HDO conversion value near 80% at 15 bar. Important conclusions can be extracted from this graph: although molybdenum oxide alone did not presented catalytic activity, it plays an important role when added to a noble metal catalyst. Thus, in bimetallic catalyst the HDO capability improved if compared to the monometallic ones. Therefore it can be thought that Mo promotes the hydrogenolysis reaction.

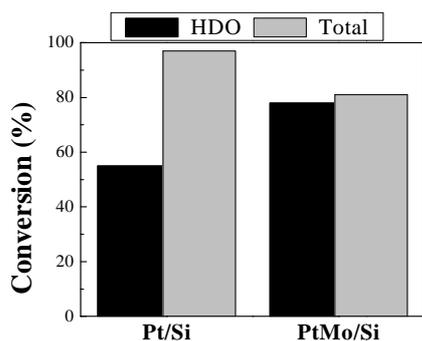


Figure 1. Conversion values after 6 hours on stream for mono and bimetallic catalysts.. Reaction conditions: T = 275 °C, P: 15 bar, LHSV = 3.6 h⁻¹, GHSV = 7200 Ncc/g_{cat}h, H₂ contact time = 6 s, H₂/DBF=69.1.

Sample	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Acidity (μmol NH ₃ g ⁻¹)			
		Weak	Medium	Strong	Total
SiO ₂	217	-	-	-	-
Mo/SiO ₂	161	434	78	0	512
Pt/SiO ₂	188	30	33	4	67
PtMo/SiO ₂	192	61	35	19	115

Table 1. Textural and acidic properties of the different samples prepared.

4. Conclusions

Experimental results showed that the active phase had much influence on the activity and selectivity to the different reaction products, although, in all cases. Molybdenum played a very important role in the case of bimetallic catalyst. Molybdenum species improved the selectivity to O-free products and related to its capacity to break the C-O bond. However, molybdenum activity was nil in absence of noble metal.

References

- Demirbaş, A., Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy Conversion and Management* **2001**, 42 (11), 1357-1378.
- Infantes-Molina, A.; Moretti, E.; Segovia, E.; Lenarda, A.; Rodríguez-Castellón, E., Pd-Nb bifunctional catalysts supported on silica and zirconium phosphate heterostructures for O-removal of dibenzofurane. *Catalysis Today* **2016**, 277, 143-151.

Estudio de la incorporación de silicio en silicoaluminofosfatos (SAPO) de poro pequeño y su influencia en la reacción de transformación de metanol en olefinas

Irene Pinilla-Herrero^{a,b}, Carlos Márquez-Álvarez^a, Enrique Sastre^{a,*}

^a Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Madrid, España

^b inGAP Center for Research Based Innovation, University of Oslo, Oslo, Noruega

*esastre@icp.csic.es

1. Introducción

Los materiales de tipo silicoaluminofosfato (SAPO) de poro pequeño (8R) con cavidades de tamaño relativamente grande en su estructura, como por ejemplo el SAPO-34, son ampliamente conocidos por ser catalizadores muy eficientes en el proceso de transformación de metanol en olefinas (MTO) de cadena corta.¹ Tanto las características topológicas como la acidez moderada de estos materiales son las razones por las que estos catalizadores presentan una muy alta selectividad hacia las olefinas C2-C4, y es bien sabido que las prestaciones catalíticas del SAPO-34 pueden mejorarse mediante el control de la densidad y la fuerza de sus centros ácidos.²⁻⁵ En el presente trabajo se analiza el efecto del contenido y la distribución de silicio en las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de tres silicoaluminofosfatos con estructuras y sistemas de poros similares a los del SAPO-34: SAPO-35 (LEV), STA-7 (SAV) y SAPO-42 (LTA).

2. Experimental

Los catalizadores se han preparado en todos los casos por síntesis hidrotermal, empleando dos tipos de calentamiento: calefacción convencional (estufa) u horno microondas (MW). Para cada estructura se han optimizado las condiciones de síntesis y se ha empleado un agente director de estructura diferente: hexametenilamina (HMI) en el caso del SAPO-35, tetraazaciclotetradecano (cyclam) e hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH) para el STA-7 y, finalmente, dietanolamina (DEA) e hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH) en el caso del SAPO-42. En la Tabla 1 se detallan la composición química y las condiciones de síntesis de las diferentes muestras preparadas.

Previamente a la reacción, los materiales preparados se calcinaron a 550 °C con el fin de eliminar el agente director de estructura empleado en cada caso. Los catalizadores se caracterizaron por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, resonancia magnética nuclear de ²⁹Si, análisis termogravimétrico y adsorción-desorción de nitrógeno.

Tabla 1. Composición y condiciones de síntesis de las muestras preparadas.

Catalizador	Composición del gel de síntesis	X	T (°C)	t(h)	Calefacción
SAPO-35	Al ₂ O ₃ :0,75P ₂ O ₅ :XSiO ₂ :1,5HMI:55H ₂ O	0,30-0,80	200	24/1	Estufa/MW
STA-7	Al ₂ O ₃ :0,75P ₂ O ₅ :XSiO ₂ :0,25TEAOH:0,125Cyclam:55H ₂ O	0,25-0,80	190	48	Estufa
SAPO-42	Al ₂ O ₃ :P ₂ O ₅ :XSiO ₂ :0,066TMAOH:1,74DEA:0,34HF:92H ₂ O	0,34-0,80	150	168/24	Estufa/MW

Las medidas de actividad catalítica se realizaron un reactor automatizado (PiD Eng&Tech) de lecho fijo, a presión atmosférica y temperatura de 400 °C. En cada experimento se emplearon entre 300 mg y 1 g de catalizador y una velocidad espacial entre 0,35 y 1,2 h⁻¹. Los productos de reacción se analizaron mediante cromatografía de gases en un equipo conectado en línea con el reactor.

3. Resultados y discusión

Partiendo de geles con diferentes relaciones Si/Al (hasta 0,8, Tabla 1), se obtuvieron muestras de STA-7 y SAPO-35 con contenidos de silicio próximos a los de los geles de síntesis. Sin embargo, en el caso del SAPO-42 la incorporación total de silicio resultó ser apreciablemente menor, no superior al 30% de la cantidad inicial del gel, lo que ratifica que la topología y el agente director de estructura utilizado en la síntesis juegan un papel importante, no sólo en el control de la distribución del Si en el cristal, sino también en la propia incorporación del mismo Si, como se verifica por los análisis de RMN de ^{29}Si .

La actividad y la selectividad catalítica de las distintas muestras son muy diferentes, como se observa en la Figura 1. Por una parte, el SAPO-35 se desactiva muy rápidamente, mientras que el STA-7 mantiene una conversión más elevada durante tiempos de reacción notablemente más largos, y el SAPO-42 presenta una cinética de desactivación completamente diferente (Fig. 1 izq.). Por otra parte, la selectividad se puede relacionar con el tamaño de los poros del material. La cantidad producida de olefinas C4 es menor cuando la reacción se cataliza con SAPO-35, con menor tamaño de poro, y aumenta al aumentar el diámetro de poro del catalizador (Fig. 1, dcha.).

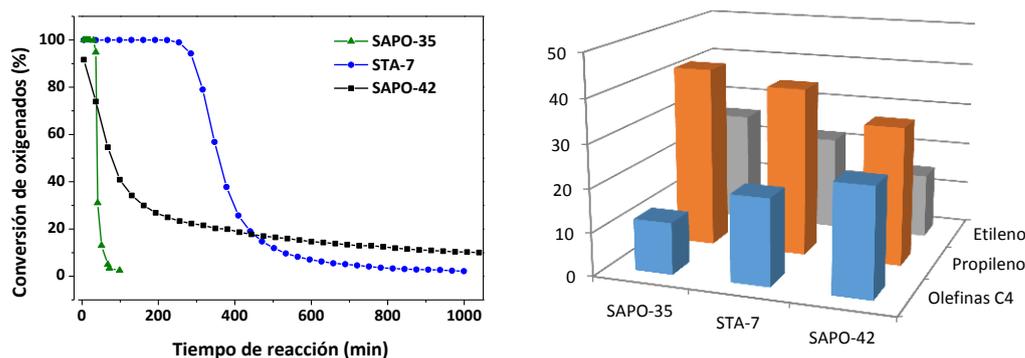


Figura 1. Actividad y selectividad de catalizadores escogidos (con igual contenido de silicio en el sólido).⁶

4. Conclusiones

Se han preparado distintos materiales SAPO con contenidos de silicio variable (SAPO-35, STA-7 y SAPO-42). Tanto la estructura como el contenido y distribución de silicio afectan notablemente a las propiedades físicas y químicas de los catalizadores y a sus prestaciones en el proceso MTO.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado parcialmente por el proyecto MAT2016-77496-R (AEI/FEDER, UE)

Referencias

1. P. Tian, Y. Wei, M. Ye, Z. Liu, ACS Catal. 5(3) (2015) 1922-1938
2. Y. Iwase, K. Motokura, T. Koyama, A. Miyaji, T. Baba, Phys. Chem. Chem. Phys. 11 (2009) 9268-9277
3. T. Álvaro-Muñoz, C. Márquez-Álvarez, E. Sastre, Catal. Today 179 (2012) 27-34
4. Z. Li, J. Martínez-Triguero, P. Concepción, J. Yu, A. Corma, Phys. Chem. Chem. Phys. 15 (2013) 14670-14680
5. T. Álvaro-Muñoz, C. Márquez-Álvarez, E. Sastre, Catal. Today 213 (2013) 219-225
6. I. Pinilla-Herrero, "Materiales SAPO de poro pequeño como catalizadores del proceso MTO", Editorial Académica Española, 2016. ISBN: 978-3-8417-5225-3.

Catalizadores de ácido fosfotúngstico sustituido con iones metálicos alcalinos de cesio y potasio para la producción de biocombustibles.

M. Lara-Serrano*, S. Morales-delaRosa, J. M. Campos-Martín, J. L. G. Fierro

Grupo de Energía y Química Sostenibles (EQS), Instituto de Catálisis y Petroquímica (CSIC), C/ Marie Curie 2, 28049, Madrid, España.

*m.lara.serrano@csic.es

1. Introducción

La búsqueda de nuevos métodos de transformación de materias primas de fuentes renovables, especialmente biomasa, en productos químicos y combustibles es actualmente un tema de investigación en auge debido a su abundancia y la potencialidad de los productos derivados de la biomasa como sustitutos de productos derivados del petróleo en la industria química. En trabajos previos, se ha estudiado el pretratamiento de celulosa y biomasa lignocelulósica por disolución en líquidos iónicos (LIs) y posterior precipitación con agua como antidisolvente. El sólido obtenido se hidroliza en solución acuosa de diferentes catalizadores homogéneos ácidos, detectando un aumento drástico en la tasa de hidrólisis en las muestras pretratadas [1-4]. Sin embargo, los catalizadores heterogéneos han sido de gran interés debido a sus múltiples ventajas [5], siendo particularmente útiles los de naturaleza ácida para las etapas de hidrólisis. Por ello, en este trabajo se han sintetizado dos catalizadores heterogéneos de ácido fosfotúngstico sustituido con un metal alcalino (Cs y K) para su uso en la hidrólisis de celulosa y biomasa tratada con Lis seguida de una precipitación con un antidisolvente.

2. Experimental

Los catalizadores se prepararon añadiendo gota a gota 500mL de una disolución 0.047M de Cs_2CO_3 o K_2CO_3 respectivamente, a 250mL de una disolución 0.08M de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (HPW) en agitación continua. El precipitado blanco se filtra y limpia para posteriormente dejarlo envejecer 20 h en agua destilada. La disolución se introduce en una estufa a 393 K para obtener el sólido que se calcina a 573 K (con una rampa de 3 K min^{-1}). El sólido se caracteriza por FT-IR, DRX, análisis químico (ICP-OES) e isothermas de adsorción y desorción de amoníaco e isothermas de nitrógeno a 77 K.

El tratamiento de celulosa y biomasa lignocelulósica consistió en disolver 0.5 g de materia prima en 9.5 g de acetato de 1-etil-3metilimidazolio (EMIMAcO) a 378 K en un reactor Mettler-Toledo Easy Max® equipado con agitación mecánica. Tras su disolución, el sólido se precipita adicionando 25mL de agua desionizada. El sólido obtenido se recupera mediante filtración con membrana de nylon y se caracteriza por FT-IR, SEM y DRX.

Las reacciones de hidrólisis se llevan a cabo en un reactor agitado de acero, revestido de teflón al cual se le añade 0.5 g de muestra, el catalizador (equivalente a tener 0.1M de H^+ en disolución) y 50mL de agua. A la temperatura de reacción se comienza a agitar y se inicia la reacción. La reacción se detiene después de 5 h y el reactor se enfría rápidamente. El sólido se filtra y lava para su posterior secado a 353 K durante la noche. La cantidad de sólido obtenida se determina por pesada. El líquido se analiza por cromatografía HPLC (Agilent 1200, con columna Hi-Plex H y Agilent 1260 con columna CARBOsep COREGEL-87P), con detectores de RID y

UV-Vis. Los componentes se identifican comparando su tiempo de retención con los patrones referencia. Los productos se cuantifican con curvas de calibrado interno.

3. Resultados y discusión

El análisis químico confirma que los catalizadores sintetizados poseen la fórmula $M_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$. La isoterma de adsorción de HPW original muestra una isoterma de tipo II de la clasificación de la IUPAC para materiales no porosos o macroporosos. En cambio, las isotermas de los catalizadores sintetizados es de tipo IV, correspondiente a materiales mesoporosos. La sustitución de metales alcalinos en ácido fosfotungstácico conduce a un aumento del área superficial específica, con valores en el rango de entre 82 y 124 m^2g^{-1} .

La estructura cristalina se evalúa por difracción de rayos X (Fig 1). El pico de difracción más intenso que se observa a 25.5° en el HPW corresponde al pico que representa la estructura Keggin y se mantiene en el catalizador. La sustitución de protones por aniones metálicos con diferentes radios causa un reordenamiento de la estructura secundaria, lo que afecta al tamaño de la partícula, tal como revela el aumento del ancho de línea. El espectro de IR del HPW y de los $M_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ (M= Cs and K) muestran las vibraciones del esqueleto en el rango entre 400-1200 cm^{-1} . Se distingue claramente la banda a 1080 cm^{-1} correspondiente a la vibración asimétrica del P-O en el centro del tetraedro y la banda a 980 cm^{-1}

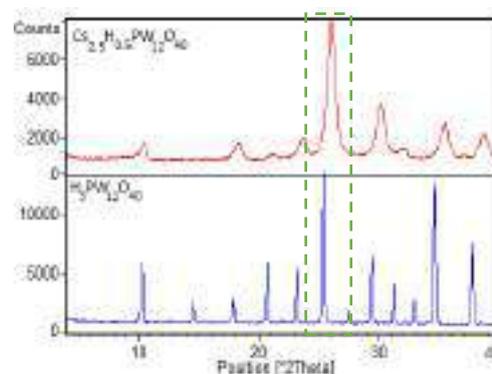


Figura 1. Comparación del espectro de DRX de $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ y de HPW que confirma la estructura Keggin y la pérdida de cristalinidad.

correspondiente a la vibración de $W=O_t$ (donde O_t es el oxígeno terminal en la estructura Keggin). Las bandas a 890 y 810 cm^{-1} corresponden a los enlaces $W-O_c-W$ y $W-O_e-W$ respectivamente. Estos datos confirman la estructura Keggin de todos los materiales preparados.

Los sólidos preparados son activos en la hidrólisis de materiales lignocelulósicos, y la actividad es mayor cuando se hidrolizan muestras tratadas por disolución en LIs y precipitación con agua. Sin embargo, la hidrólisis completa no se alcanzó en las condiciones de reacción estudiadas.

4. Conclusiones

Se han sintetizado dos catalizadores de ácido fosfotungstácico sustituido con metales alcalinos (K, Cs). Estos catalizadores presentan un tamaño de cristal pequeño y gran área superficial específica comparada con el ácido fosfotungstácico original. Los catalizadores son activos en la hidrólisis de biomasa lignocelulósica; la reactividad se ve incrementada cuando la biomasa se somete a disolución en LIs seguida por precipitación.

Referencias

- Morales-delaRosa, S., J. M. Campos-Martin and J. L. G. Fierro (2012). *Chem. Eng. J.* 181-182: 538-541.
- Morales-delaRosa, S., J. M. Campos-Martin and J. L. G. Fierro (2014). *ChemSusChem* 7(12): 3467-3475.
- Morales-delaRosa, S., J. M. Campos-Martin and J. L. G. Fierro (2014). *Cellulose* 21(4): 2397-2407.
- Wang, H., G. Gurau, S. V. Pingali, H. M. O'Neill, B. R. Evans, V. S. Urban, W. T. Heller and R. D. Rogers (2014). *ACS Sust. Chem. Eng.* 2(5): 1264-1269.
- S.B.A. Hamid, N. A. Daud, D.D. Suppiah, W. A. Yehya, P. Sudarsanam, S. K. Bhargava, *Polyhedron*. 120 (2016), 154-161.

Producción y purificación de hidrógeno a partir de biogás mediante “Steam-Iron” con óxidos naturales

Jaime Lachén, Javier Herguido*, José Ángel Peña

Grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería del Reactor (CREG), Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (i3A), Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España.

*Autor principal: jhergui@unizar.es

1. Introducción

El presente trabajo tiene como objetivo la producción de hidrógeno de alta pureza, para su aplicación en pilas de combustible para automoción (PEMFC), a partir de una materia prima renovable como es el biogás. Éste, es producido a partir de la fermentación anaerobia de la materia orgánica. Para ello, se producirá y purificará hidrógeno mediante un proceso surgido a principios del siglo XX: el *Steam-Iron Process* (SIP). Este proceso, se basa en las propiedades redox de los óxidos metálicos. En una primera etapa, los gases resultantes del reformado seco del biogás (CO y H_2), permiten la reducción del óxido natural hasta hierro. Posteriormente, en una segunda etapa, éste es oxidado con vapor de agua produciéndose la liberación de hidrógeno de alta pureza, fácilmente separable del agua no reaccionada mediante condensación. El principal atractivo del uso de óxidos naturales, así como residuos de la industria metalúrgica, radica en su alta disponibilidad y bajo coste. Sin embargo, la presencia de impurezas tales como CaO , Al_2O_3 o SiO_2 , repercute en una menor velocidad de reacción en comparación con los materiales puros [1].

La reacción principal que tendrá lugar durante la etapa de reducción, dados los principales constituyentes del biogás ($\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1$), será el reformado seco de metano (RSM). Sin embargo, la pobre actividad catalítica de la hematita, hace necesaria la adición de un catalizador para el RSM: un aluminato de níquel con un 10% (p) de óxido de níquel en exceso respecto al estequiométrico [2].

Uno de los problemas que condicionan la realización de un número indefinido de ciclos redox es la acumulación de deposiciones carbonosas sobre el lecho en las etapas de reducción. Este fenómeno limita el número de ciclos realizables debido al taponamiento del reactor, lo cual hace necesaria la incorporación de etapas intermedias de regeneración del lecho con aire. En el presente trabajo se analiza qué efecto tiene la incorporación de estas etapas, sobre la estabilidad de la producción de hidrógeno.

2. Experimental

Todos los experimentos se han llevado a cabo en un reactor de lecho fijo de cuarzo a escala de laboratorio, realizándose el seguimiento de las reacciones mediante un $\mu\text{-GC}$. Todas las etapas de reducción se han llevado a cabo a $700\text{ }^\circ\text{C}$, suministrando un caudal total de 250 mL(STP)/min compuesto por un 12.5% de CH_4 , un 12.5% CO_2 , un 5% de N_2 como patrón interno y diluido en Ar hasta completar el balance (%v). Por otro lado las etapas de oxidación con vapor de agua se han realizado a una temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$, alimentándose el mismo caudal total que en la etapa de reducción, pero compuesto por un 25% de vapor de agua, un 5% de N_2 como patrón interno y Ar hasta completar el balance. Por último, las etapas de combustión del coque, se realizaron cada 4 ciclos redox debido a que en ese momento se alcanzaba el máximo nivel de sobrepresión que soportaba el sistema experimental (1 bar-g aproximadamente). Estas

etapas se realizaron a 600 °C alimentando un 3% de O₂ y un 5% de N₂ como patrón interno, y Ar hasta completar el balance, suministrándose el mismo caudal total que en las etapas de reducción y oxidación con vapor de agua.

El óxido natural empleado (nombre comercial “Superfine”), fue suministrado por PROMINDSA, (Tierga - Zaragoza-). El único tratamiento que ha recibido es una calcinación a 800 °C con el fin de eliminar los carbonatos presentes en el material, y su posterior molienda y tamizado hasta lograr un tamaño comprendido entre 100 y 200 μm.

3. Resultados y discusión

En la figura 1 se puede observar el hidrógeno obtenido a lo largo de 13 ciclos redox, en los que se ha intercalado una etapa de combustión al finalizar la 4^a, 9^a, y 12^a oxidación. Como se puede apreciar, la incorporación de las combustiones con oxígeno, lejos de acrecentar la pérdida de actividad del sólido debido a los fenómenos de sinterización, produce una reactivación del mismo, permitiendo “doblar” la producción de hidrógeno. Además, éste se produce de forma cíclica tras cada etapa de combustión, alargando con ello la “vida útil” del mineral.

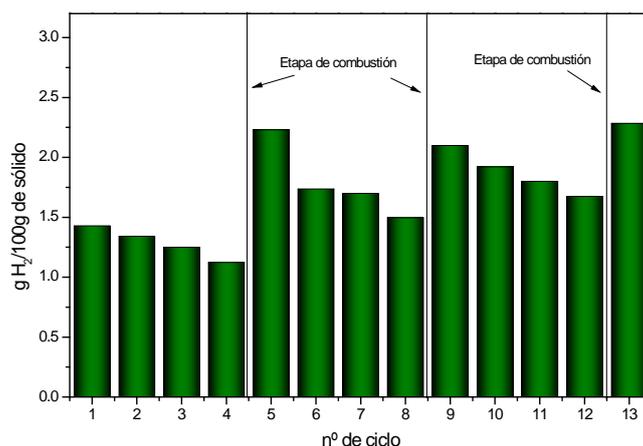


Figura 1. gH₂/100 g de sólido producido a lo largo de 13 ciclos redox consecutivos, intercalando etapas de combustión del coque con oxígeno después de la 4^a, 9^a y 12^a oxidación.

4. Conclusiones

En el presente trabajo se ha analizado cómo repercute sobre la producción de hidrógeno la incorporación de etapas intermedias de combustión del coque con oxígeno. Como se ha observado, además de permitir la correcta operación del sistema a lo largo de 13 ciclos redox, éstas provocan una activación del mineral utilizado, produciendo una mayor cantidad de hidrógeno que el generado en los primeros 4 ciclos redox. La pureza del hidrógeno producido está asegurada, puesto que en ninguna de las oxidaciones se detectan especies carbonosas (<50 ppm CO), señal de que el coque depositado sobre el lecho permanece inerte.

Referencias

1. J. Lachén, J. Plou, P. Durán, J. Herguido, J.A. Peña, Int J Hydrogen Energy (2016) doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.11.152
2. J. Plou, P. Durán, J. Herguido, J.A. Peña, Fuel 140 (15) (2015) 470-476.

Estudio cinético de la reacción de reformado seco de metano con un catalizador Ni-Ce/Al₂O₃

Daniel Zambrano, Jaime Soler, Javier Herguido, Miguel Menéndez*

Grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG)

Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A). c/ Mariano Esquillor s/n, 50018 Zaragoza (España)

*Autor principal: qtmiguel@unizar.es

1. Introducción

La producción de gas de síntesis mediante reformado seco de metano es una alternativa muy atractiva para valorizar biogás procedente de la digestión anaerobia de materiales biodegradables. La formación de coque en el catalizador es una de las principales desventajas para implantar este proceso. Para solucionarlo, muchos trabajos han afrontado el reto de sintetizar catalizadores capaces de reducir la pérdida de actividad por formación de coque. Los catalizadores de níquel han mostrado una buena actividad en el proceso y, para disminuir la formación de coque, pueden ser dopados con otros metales, en particular con Cerio [1]. Nuestro grupo ha mostrado el uso de un reactor de lecho fluidizado de dos zonas con membranas selectivas al hidrógeno (TZFBR-MB) para reducir la formación de coque al mismo tiempo que se aumenta el rendimiento a hidrógeno [2]. Además, el uso de membranas proporciona un hidrógeno de alta pureza. Para la operación de este reactor en estado estacionario es necesario un adecuado balance entre la formación de coque y su eliminación. Para poder simular el reactor y buscar las condiciones óptimas de operación se necesita conocer la cinética del proceso, lo que constituye el objeto de este trabajo.

2. Experimental

El catalizador 5%Ni-10%Ce/Al₂O₃ (porcentajes en masa) se sintetizó en el laboratorio mediante el método de impregnación a humedad incipiente. Inicialmente el soporte de Al₂O₃ (Sasol, Puralox®SCCa-150/200) fue tamizado a un tamaño entre 106 y 180 μm y calcinado en una mufla a 950°C durante una hora. El soporte fue impregnado con una disolución de Ce(NO₃)₃·6H₂O y el producto resultante se secó a 120°C y se calcinó a 950°C. Este procedimiento se repitió con una segunda disolución Ni(NO₃)₂·6H₂O.

Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo. Previamente se realizaron pruebas para asegurar que no hubiese control difusional en el proceso. La concentración de los reactantes se varió añadiendo nitrógeno como diluyente desde una relación CH₄:CO₂:N₂ de 1:0,6:0,4 hasta 1:1,6:0,6. El rango de temperaturas estudiado fue entre 475 y 550°C y el tiempo espacial (W/FCH₄) entre 0,5 y 2,0 g(cat).h/mol(CH₄). Cada experimento era de 4 horas y los gases de salida se analizaron cada 20 minutos mediante cromatografía de gases. Tras cada experimento, el catalizador era regenerado con una corriente de oxígeno al 2% en N₂ para eliminar coque y luego se reducía con H₂ (50%) a 700°C durante 3 horas.

Para el modelado cinético se consideraron las reacciones de reformado seco de metano, *water gas shift* inversa y descomposición de metano, así como la desactivación del catalizador. Las ecuaciones de diseño del reactor se integraron con modelos cinéticos de tipo Langmuir-Hinshelwood, suponiendo flujo pistón. Los datos experimentales obtenidos se ajustaron por el método de mínimos cuadrados no lineales, usando un algoritmo *Levenberg-Marquardt* de MATLAB.

3. Resultados y discusión

Las Figuras 1 y 2 muestran la evolución de los flujos de cada especie frente al tiempo espacial y tiempo de operación respectivamente. En las Figuras 3 y 4 se puede observar cómo la desactivación del catalizador depende de la presión parcial de CH₄. En todas las figuras, las líneas corresponden al modelo cinético.

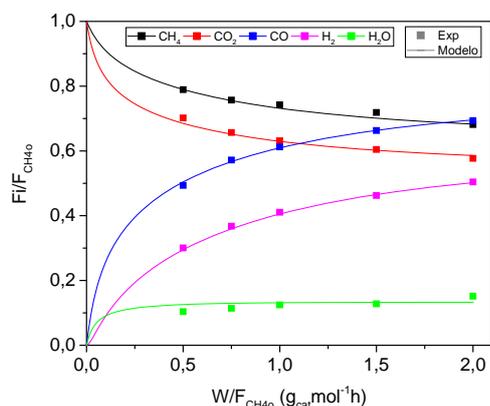


Figura 1. Flujos iniciales (t=0) vs. tiempo espacial. Temperatura 550 °C y relación CH₄:CO₂:N₂ = 1:1:0.5

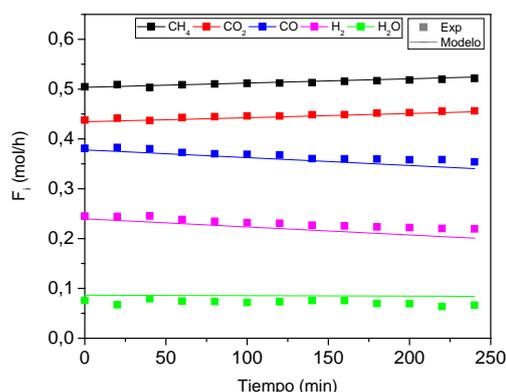


Figura 2. Flujos vs. tiempo de operación. Temperatura 550 °C y relación CH₄:CO₂:N₂ = 1:1:0.5 W/F=1.0 (g_{cat}mol⁻¹h)

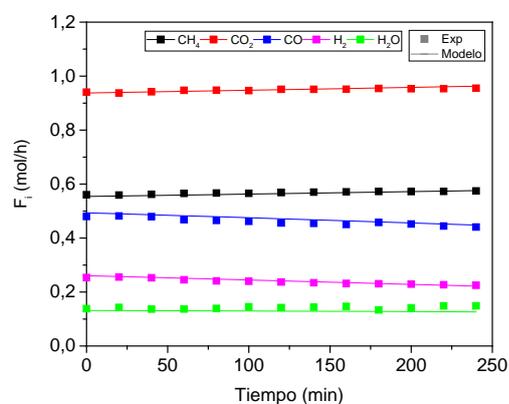


Figura 3. Flujos vs. tiempo de operación. Temperatura 525 °C y relación CH₄:CO₂:N₂ = 1:1.6:0.6 W/F=0.66 (g_{cat}mol⁻¹h)

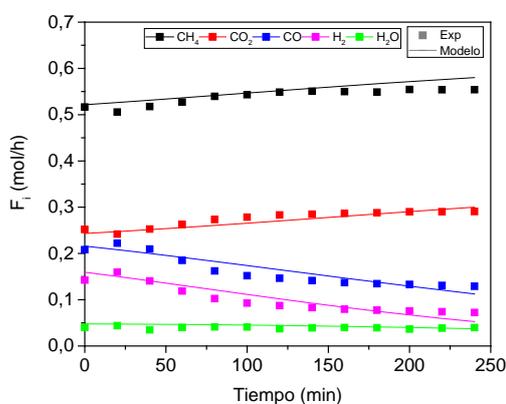


Figura 4. Flujos vs. tiempo de operación. Temperatura 525 °C y relación CH₄:CO₂:N₂ = 1:0.6:0.4 W/F=0.8 (g_{cat}mol⁻¹h)

4. Conclusiones

Se ha realizado un estudio cinético para el proceso de reformado seco de metano con un catalizador Ni-Ce/Al₂O₃ teniendo en cuenta tanto las reacciones como la desactivación del catalizador. Los datos obtenidos muestran que la desactivación del catalizador está relacionada fundamentalmente con la presión parcial de metano en la alimentación. Por ello es adecuado el uso de un reactor TZFBR+MB debido a que la adición de CO₂ u O₂ por la parte inferior contrarresta la formación de coque.

Referencias

1. N. Laosiripojana, W. Sutthisripok, S. Assabumrungrat, Chem. Eng. J. 2005, 112, 13-22.
2. P. Ugarte, P. Durán, J. Lasobras, J. Soler, M. Menéndez, J. Herguido, Int. J. Hydrogen Energy 2017, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.12.124>

Óxidos mixtos de aluminio y magnesio para la reducción de furfural a alcohol furfurílico mediante transferencia catalítica de hidrógeno

R. López-Asensio,^{a,*} J.A. Cecilia,^a C.P. Jiménez-Gómez,^a C. García-Sancho,^b R. Moreno-Tost,^a P. Maireles-Torres^a

^a Universidad de Málaga, Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Campus de Teatinos, Facultad de Ciencias, 2 071 Málaga, España

^b Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (IPC-CSIC), Grupo de Energía Química Sostenible (EQS), C/ Marie Curie 2, Cantoblanco, 2804 Madrid, España

*lopezasensioraquel@uma.es

1. Introducción

El agotamiento de los combustibles fósiles, empleados tradicionalmente como fuentes de energía y productos químicos, está fomentando la búsqueda y desarrollo de fuentes de energía alternativas. La biomasa es el único recurso renovable que permite obtener energía, combustibles y productos químicos. En este contexto, la biomasa lignocelulósica, formada por celulosa (40-50%), lignina (15-25%) y hemicelulosa (20-35%), es una fuente de carbono muy importante para obtener productos químicos de alto valor añadido, ya que la presencia de diversos grupos funcionales le confiere una alta reactividad, además de no interferir con el mercado alimentario. Entre los componentes de esta biomasa, la hemicelulosa posee gran interés, ya que se encuentra formada por xilanos y pentosanos que pueden deshidratarse mediante catálisis ácida para obtener furfural. Esta molécula plataforma es un *building block* con un alto interés comercial [1], ya que a partir de ella se pueden sintetizar un amplio espectro de productos químicos.

En este contexto, la hidrogenación del furfural representa una alternativa relevante puesto que puede dar lugar a productos de alto valor añadido como el alcohol furfurílico, metilfurano, furano, o hidrocarburos lineales como butano o pentano. La reducción de furfural se realiza en la industria en presencia de cromita de cobre, en fase gas o líquida, pero son muchos los trabajos dirigidos a desarrollar catalizadores libres de cromo, empleando fases activas metálicas basadas en Cu, Ni, Pd, Pt, Ru, entre otros [1]. Sin embargo, la transferencia catalítica de hidrogeno a partir de la reacción de Meerwein, Ponndorf y Verley (MPV) es una alternativa que permite obtener alcohol furfurílico con unos costes muy inferiores a las reacciones con metales. Esta reacción requiere un aldehído o cetona y un alcohol secundario de sacrificio (dador de hidrógeno), que reduce al grupo carbonilo mediante la transferencia catalítica de hidrógeno [2].

En el presente trabajo se ha evaluado la actividad catalítica de óxidos mixtos de Mg y Al, obtenidos mediante tratamiento térmico de los correspondiente hidróxidos dobles laminares, en la reacción de hidrogenación de furfural mediante la reacción de MPV.

2. Experimental

La síntesis de hidrotalcitas, con relaciones molares $Mg^{2+}/Al^{3+} = 1-4$, se realizó a partir de disoluciones acuosas de sus correspondientes nitratos, las cuales se precipitaron adicionando una disolución de NaOH 2 M hasta pH=10, manteniendo posteriormente dicho gel envejeciendo durante 42 horas. Tras filtrar y secar, las hidrotalcitas se calcinaron a 450 °C durante 4 horas para formar los respectivos óxidos mixtos de aluminio y magnesio. Tanto las hidrotalcitas como los óxidos de magnesio y aluminio puros se caracterizaron por DRX, adsorción-desorción de N₂ a -196 °C, DTP-CO₂, SEM y TEM.

La hidrogenación de furfural a partir de la reacción MPV se realizó en un reactor tipo *batch* de vidrio (Ace, 15 mL). Los ensayos se realizaron con una masa de catalizador entre 50-125 mg, relaciones molares alcohol/furfural entre 25-100, y se evaluó la influencia de la naturaleza del alcohol secundario (2-propanol, 2-butanol y ciclohexanol). La temperatura de reacción osciló entre 90 y 150 °C manteniendo una agitación de 400 rpm. Las muestras se microfiltraron y se analizaron por cromatografía de gases, utilizando una columna CP-Wax 52 CB

3. Resultados y discusión

El análisis de DRX confirmó la formación de las hidrotalcitas para todas las relaciones molares ensayadas. Tras el tratamiento térmico, la única fase cristalina detectada en los difractogramas fue el MgO, sin detectarse óxido de aluminio, lo que confirma su incorporación a esta fase cristalina.

Los resultados catalíticos revelan que los rendimientos hacia alcohol furfurílico aumentan con la relación Mg^{2+}/Al^{3+} , obteniéndose lo mejores rendimientos para la hidrotalcita $Mg^{2+}/Al^{3+}= 3$. En todos los casos también se observa que el comportamiento catalítico, tanto en términos de conversión como de rendimiento, mejora con la temperatura de reacción.

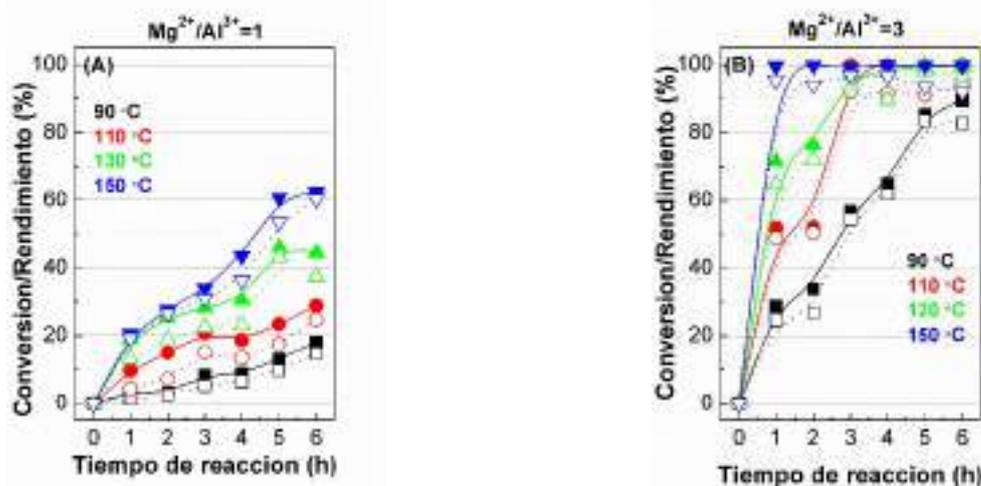


Figura 1. Reducción de furfural a alcohol furfurílico empleando óxidos mixtos de aluminio y magnesio con una relación molar Mg^{2+}/Al^{3+} de 1 (A) y de 3 (B). Condiciones experimentales: Carga catalizador: 0.1 g, relación molar 2-propanol/furfural de 50 (Conversión: símbolos sólidos; rendimiento: símbolos vacíos)

4. Conclusiones

Se han sintetizado óxidos mixtos de magnesio y aluminio a partir de hidrotalcitas, evaluándose la actividad catalítica de estos materiales en la hidrogenación de furfural a alcohol furfurílico a partir de la reacción MPV. Los resultados muestran que la actividad aumenta directamente con la relación Mg^{2+}/Al^{3+} , y con la temperatura de reacción. La caracterización físico-química de los catalizadores frescos y usados nos ha permitido establecer relaciones estructura-actividad catalítica.

Agradecimientos

Proyectos CTQ2015-64226-C03-3-R (MINECO), RNM-1565 (Junta de Andalucía) y fondos FEDER.

Referencias

1. R. Mariscal, P. Maireles-Torres, M. Ojeda, I. Sádaba, M. López-Granados, Energy Environ. Sci. 9 (2016) 1144-1189.
2. R.S. Assary, L.A. Curtiss, J.A. Dumesic, ACS Catal. 3 (2013) 2694-2704.

Grafitización catalizada de xerogeles de carbono mediante tratamiento con microondas

M. Canal-Rodríguez,^a A. Arenillas,^a J. Angel Menéndez^a, D. Beneroso^b, N. Rey-Raap^{c,*}

^aInstituto Nacional del Carbón, CSIC, Apartado 73, 33080 Oviedo, Spain

^bFaculty of Engineering, The University of Nottingham, NG7 2RD Nottingham, United Kingdom

^cFaculdade de Engenharia, Universidade do Porto, 4200-465, Porto, Portugal

*Autor principal: nataliarey@fe.up.pt

1. Introducción

El material activo más utilizado como ánodo en las baterías ion Li es el grafito, ya que la inserción de los iones litio entre sus capas basales ocurre de forma reversible. Sin embargo posee una capacidad teórica limitada (372 mAh/g)¹. La investigación se centra ahora en la búsqueda de nuevos materiales que combinen ordenamiento estructural, alta conductividad eléctrica y amortiguamiento de la expansión volumétrica en el proceso de almacenamiento de carga. En este trabajo se propone la síntesis de un gel de carbono dopado con Ni y grafitizado en microondas de forma rápida, sencilla y con una buena grafitización del material, beneficiada por la presencia de Ni.

2. Experimental

Se sintetizó un gel de carbono (CX) resorcinol-formaldehído siguiendo el procedimiento detallado por N. Rey-Raap et al.². Tras su síntesis, CX se dopó con Ni utilizando como precursor metálico Acetato de Níquel (II) tetrahidrato. Ambos materiales se grafitizaron mediante radiación microondas con una potencia específica de 500 kW Kg⁻¹ durante 7.5 min. De este modo se obtuvieron los geles CX-500 y CX-500-Ni. Los materiales sintetizados fueron sometidos a técnicas de caracterización porosa (isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77K), estructural (DRX y HRTEM) y química (análisis elemental). Se evaluó la posible aplicación de estos materiales como electrodos en baterías de Li, por lo que también se caracterizaron electroquímicamente y se midió su conductividad eléctrica. Los electrodos de los distintos geles utilizados en las baterías se obtuvieron mezclando 90 wt % de los mismos con politetrafluoroetileno (PTFE) (10 wt %) y N-metil-2-pirrolidona (NMP) bajo agitación magnética. Aproximadamente 2-3 mg de la tinta se depositaron por goteo sobre discos de cobre prensados (d= 1 cm) y posteriormente los electrodos se secaron durante 2 h a temperatura ambiente y en estufa a 60 °C durante una noche. Las baterías se montaron utilizando como ánodo los geles estudiados y como cátodo Li metal y se caracterizaron en el equipo potenciostato/galvanostato VMP Biologic utilizando una disolución 1 M de la sal LiPF₆ en una mezcla 1:1 en peso de los disolventes EC (carbonato de etileno) y DEC (carbonato de dietilo) junto con un 1-5% del aditivo VC (carbonato de vinileno) como electrolito.

3. Resultados y discusión

Los resultados obtenidos de las distintas caracterizaciones de las muestras se presentan en la Tabla 1. Con respecto a la caracterización porosa, CX es una muestra micro-macroporosa con un diámetro de partícula medio de 250 nm. Al someter este material a calentamiento en microondas se observa una disminución de V_{micro} y por tanto S_{BET} ; sin embargo esta disminución no es tan pronunciada en el caso de CX-500-Ni; lo que conlleva un mayor grado de desorden y, posiblemente, la desconexión entre sí de las nanoestructuras gráficas formadas como consecuencia del tratamiento (Fig 1). Esta sería la causa por la que el incremento en la conductividad eléctrica, aun siendo muy importante en ambos casos, sea menor cuando se usa el

catalizador de Ni. Por otro lado, el análisis de difracción de Rayos X muestra que ambos materiales poseen un grado de grafitización importante y similar; con una d_{002} de 0.343 nm, valor muy próximo al del grafito (0.335 nm³) e igual % de cristalinidad (Tabla 1). Sin embargo, CX-500-Ni presenta un 30% más de planos grafiticos apilados; lo que permite almacenar más cationes Li y, por tanto, este material presenta una mayor capacidad de las baterías en las que se utiliza como electrodo (Fig 2)

Tabla 1. Resultados de las caracterizaciones de las muestras estudiadas

	S_{BET} (m ² /g)	V_{micro} (cm ³ /g)	V_{meso} (cm ³ /g)	D_p (nm)	K (S/m)	d_{002} (nm)	Cristalinidad (%)	Nº planos
CX	565	0.22	0.07	250	50	- ⁽²⁾	- ⁽²⁾	- ⁽²⁾
CX-500	120	0.05	0.14	414	800	0.343	8	20
CX-500-Ni	278	0.11	0.10	263/413 ⁽¹⁾	580	0.343	8	26

(1) La distribución de tamaño de poro muestra una curva bimodal

(2) No se han calculado los parámetros ya que se trata de una muestra sin grafitizar.

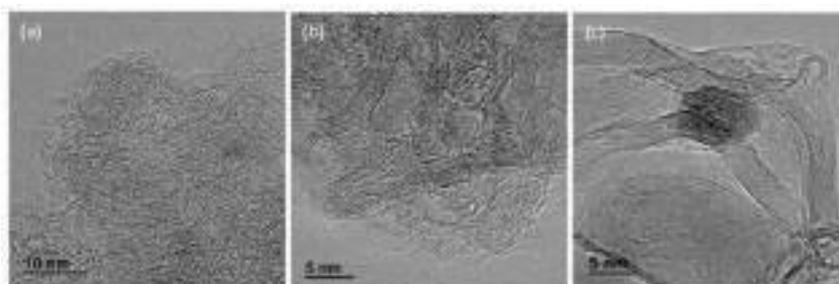


Figura 1. Imágenes HRTEM de los materiales estudiados. (a) CX, (b) CX-500 y (c) CX-500-Ni

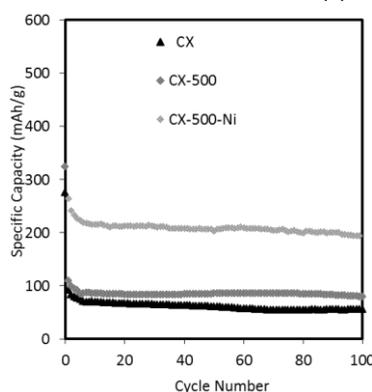


Figura 2. Capacidades específicas de los materiales estudiados

4. Conclusiones

Los resultados obtenidos en este trabajo demuestran que se puede sintetizar un gel de carbono dopado con níquel de una forma rápida y sencilla. Además, la presencia de Níquel favorece la grafitización del material. CX-500-Ni presenta un 30% más de planos grafiticos que el material sin dopar lo que conlleva a un aumento de capacidad en las baterías en las que se ha usado este material como electrodo.

Referencias

1. Scrosati, B.; Garche, J., Lithium batteries: Status, prospects and future. *J Power Sources* **2010**, *195* (9), 2419-2430.
2. Rey-Raap, N.; Arenillas, A.; Menéndez, J. A., A visual validation of the combined effect of pH and dilution on the porosity of carbon xerogels. *Microporous and Mesoporous Materials* **2016**, *223*, 89-93.
3. Pierson, H. O., Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes Properties, Processing and Applications. *Noyes Publications* **1993**, 61.

Modificación de zeolitas para su empleo en la reacción de eterificación de la glicerina con tert-butanol.

R. Estevez*, I. Iglesias, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista

Departamento de Química Orgánica, Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica (IUIQFN), Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edif. Marie Curie, 14014-Córdoba, España.

*rafa_20_15@hotmail.com

1. Introducción

Durante las últimas décadas, numerosos científicos han mostrado especial interés en la síntesis de zeolitas, así como en su estructura y propiedades. Una de las ventajas que presentan las zeolitas para su aplicación en catálisis es que, además de la selectividad debida a la fuerza de los centros, existe una selectividad de forma. Por contrapartida, el pequeño tamaño de los poros limita en parte su empleo en reacciones en las que estén involucradas moléculas de gran tamaño. Por ello, en la actualidad hay numerosas investigaciones cuyo objetivo es la síntesis de nuevas zeolitas, con diferentes estructuras, poros mayores, etc. así como la modificación de algunas ya existentes con el objetivo de introducir grupos funcionales en la estructura de las mismas^{1,2}. En este trabajo, se ha llevado a cabo la modificación de dos zeolitas comerciales (HZSM-5 y HY) con dos compuestos organosilanos con el objetivo de introducir grupos sulfónicos en la estructura de dichas zeolitas. Estos grupos son necesarios para llevar a cabo la reacción objeto de estudio, la eterificación de la glicerina (G) con tert-butanol (TB). El interés de esta reacción se debe a que los diéteres (DTBGs) y el triéter (TTBG) producidos, conocidos como h-GBTE, disminuyen la emisión de partículas como hidrocarburos, CO, etc. al añadirse en un porcentaje de 30-40% sobre el diésel.

2. Experimental

Las zeolitas empleadas HZSM-5 y HY son de la casa comercial Zeolyst. Las relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ son de 30 y 5,2, respectivamente. Previo a su modificación fueron calcinadas en aire a 600 °C. Para su modificación, se partió de 2 gramos de cada zeolita junto con 150 mL de HCl 2M y 1,4 g del correspondiente compuesto organosilano, por un lado el 2-(4-Clorosulfonilfenil)Etiltrimetoxisilano (CSPTMS), que incorpora los grupos sulfónicos directamente en su estructura, o bien el 3-Mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTMS), que incorpora grupos tiol (SH). Una vez mezclados los reactivos, se puso a reflujo durante 3 horas con una agitación de 700 rpm y 40 °C. Las zeolitas modificadas con CSPTMS se nombrarán C-HY y C-HZSM-5. Para la oxidación de los grupos tiol de las zeolitas modificadas con MPTMS, se empleó H_2O_2 . Para ello, 0,6 g del material se trata con 20 mL de H_2O_2 bajo agitación continua. Se evaluó la influencia que sobre este proceso de oxidación tiene la temperatura (temperatura ambiente y 50 °C) el tipo de calefacción (convencional y por microondas) así como el tiempo de reacción (3 y 24h). Dichos sólidos se nombrarán como M-AlPO-O(x), siendo x el tiempo empleado en la etapa de oxidación. Cuando la oxidación se realiza a 50 °C se pondrá -50 al final del nombre del sólido y si, adicionalmente, esa reacción se realiza en microondas se colocará -Mw al final. La reacción de eterificación se ha llevado a cabo en un microondas de la marca CEM en modo Discover (presión autógena) en las siguientes condiciones: 75 °C; 5% peso de catalizador referido al peso inicial de glicerina, 15 min y relación 4:1 TB/G.

3. Resultados y discusión

Cabe destacar que los procesos de modificación no provocaron cambios en la cristalinidad de las zeolitas. En cuanto a las propiedades texturales, los cambios observados dependieron del compuesto organosilano empleado. Para poder explicar esta diferencia habría que tener en cuenta el mecanismo de modificación propuesto para dichas zeolitas. Un factor importante sería la desaluminización parcial que sufren las zeolitas debido al medio ácido (HCl), y que depende de la estructura y la cantidad de aluminio presente en las mismas. Además, hay que tener en cuenta el bloqueo de los poros que puede tener lugar. Dada la dificultad que presenta el grupo CSPTMS para ser introducido en los canales de la zeolita, la mayor incorporación ocurriría en la superficie. La mayor modificación que experimenta la HY, estaría relacionada con su mayor tamaño de los canales y contenido en Al, que facilita una mayor desaluminización con respecto a la HZSM-5. Sin embargo, cuando se emplea el grupo MPTMS, que puede difundirse mejor por los canales, los resultados son muy diferentes. Así, tanto en el sólido M-HY como en el M-HZSM-5, se produce un descenso considerable del área superficial, debido a un mayor taponamiento de los poros por los grupos MPTMS. La acidez obtenida por valoración de los grupos sulfónico que presentaron los sólidos se muestra en la Tabla 1, junto con los valores de conversión de la glicerina y la selectividad a los productos de reacción.

Tabla 1. Valores de acidez obtenida por valoración; Conversión de la glicerina (X_G) y selectividad a los monoéteres (MTBG) y a los di y triéteres (h-GTBE).

Catalizador	Acidez	X_G (%)	S_{MTBG} (%)	S_{h-GTBE} (%)
HY	0,2	9	87	13
C-HY	0,4	33	75	25
M-HY	0,2	-	-	-
M-HY-O(3)	0,8	59	78	22 (2,1)
M-HY-O(24)	0,6	22	81	19
HZSM-5	0,1	4	99	1
C-HZSM-5	0,2	29	93	7
M-HZSM-5	0,1	-	-	-
M-HZSM-5-O(3)	0,7	54	78	22 (1,5)
M-HZSM-5-O(24)	0,3	6	95	5

4. Conclusiones

Los resultados obtenidos indican que la actividad catalítica, no solo en términos de conversión de la glicerina sino también en lo referido a selectividad, está fuertemente influenciada por la acidez que presentan los catalizadores. De hecho, los catalizadores que presentan una mayor acidez también exhiben los mejores resultados. Para conseguir una mayor acidez en las zeolitas, es preferible su modificación con un grupo organosilano con más flexibilidad, ya que difunde mejor a través de los poros y se consigue, por tanto, una mayor incorporación de los mismos.

Referencias

1. J. Li, A. Corma, J. Yu, *Chemical Society Reviews* 44 (2015) 7112-7127.
2. J. García-Martínez, K. Li, G. Krishnaiah, *Chemical Communications* 48 (2012) 11841-11843.

Agradecimientos

MEIC (ENE 2016-81013-R); Junta de Andalucía y fondos FEDER (P11-TEP-7723). R. Estévez agradece la beca asociada a este proyecto.

Óxidos mixtos de Cu-Fe sintetizados a baja temperatura para la oxidación selectiva de CO en presencia de H₂

M. Pilar Yeste^a, * José M. Gatica^a, Hilario Vidal, A. Leticia García-Cabeza^b, Francisco M. Guerra^b, Gustavo A. Cifredo^a, Juan M. González^c

^a Departamento de C.M. I.M. Química Inorgánica, Universidad de Cádiz, Puerto Real, España

^b Departamento de Química Orgánica, Universidad de Cádiz, Puerto Real, España

^c Departamento de Física de la Materia Condensada, Universidad de Cádiz, Puerto Real, España

*Email: pili.yeste@uca.es

1. Introducción

La utilización del hidrógeno como combustible de las *fuel-cells* de membrana de electrolito polimérico (PEM) ha forzado al desarrollo de nuevos catalizadores capaces de reducir el contenido de CO en corrientes ricas en H₂ por debajo de 100 ppm, utilizando el proceso conocido como CO-PROX (oxidación preferencial de CO en atmósfera rica en hidrógeno)¹. Los óxidos formados por Cu-Fe-Ce han sido propuestos para CO-PROX con respecto a los catalizadores compuestos por metales nobles que eran los que se venían usando hasta el momento. Estos óxidos tienen una actividad comparable a los catalizadores de Pt y Au². Además, son más selectivos, más baratos y son mucho menos sensibles frente a la desactivación por sulfuros. No obstante, conviene indicar que en la síntesis de estos óxidos mixtos se emplean de forma convencional métodos que implican el uso de etapas finales de calcinación a temperaturas que pueden alcanzar más de 500 °C³. El objetivo de este trabajo ha sido preparar óxidos mixtos compuestos únicamente por Cu-Fe. Estos óxidos, son aún más baratos que los que se vienen usando hasta el momento. Además, se utiliza para su preparación un método de co-precipitación simple que posibilita la obtención de muestras catalíticamente activas sin precisar la etapa de calcinación final que típicamente disminuye el área superficial específica. Se han ensayado los óxidos preparados en la reacción CO-PROX. Asimismo, se ha estudiado el efecto en la relación molar Cu/Fe utilizada en la síntesis. Además, a modo de comparación se ha incluido un catalizador comercial de Pt-Al₂O₃.

2. Experimental

Se prepararon 3 catalizadores (CuFeOx) con diferentes relaciones molares Cu/Fe: 2.5, 0.5, 0.3 junto con un catalizador de CuO y otro de Fe₂O₃. Se siguió un procedimiento previamente utilizado para preparar óxidos mixtos de Cu y Al⁴. En cada caso, sobre una disolución de Na₂CO₃ y NaOH en agua se añadió gota a gota otra disolución que contenía cantidades variables de CuCl₂ y FeCl₃·6H₂O en agua, ajustadas según la estequiometría final deseada. La suspensión marrón oscura resultante se agitó a 70 °C durante 22 h, se filtró, se lavó con agua a 40 °C y se secó en estufa a 125 °C por 24 h. El material resultante se molió y se expuso al aire durante 3 días. Los catalizadores preparados fueron caracterizados por diferentes técnicas como fisiorción de N₂, granulometría, difracción de rayos X, análisis químico por ICP y FRX, SEM-EDS, análisis termogravimétrico, reducción térmica programada y espectroscopía Raman. En el ensayo de actividad catalítica, la mezcla de reacción fue de 50% H₂, 1% CO, 1% O₂ y el resto He, con una velocidad espacial de 120000 cm³/h·g.

3. Resultados y discusión

La exhaustiva caracterización realizada ha puesto de manifiesto la progresiva variación composicional, textural y estructural de los óxidos mixtos preparados. En particular, el análisis Rietveld de los datos de DRX y la espectroscopia Raman han permitido la detección de la fase cuproespinela CuFe_2O_4 .

Según la figura 1, todos los catalizadores preparados, a excepción del óxido de hierro puro, alcanzan el máximo de conversión de CO a una temperatura inferior que la del catalizador comercial $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$. Además, destaca el catalizador de CuFeOx-0.5 , correspondiente a la cuproespinela CuFe_2O_4 , alcanzando la máxima conversión (próxima al 80%) a 125 °C. Además, presenta una actividad significativa desde los 100 °C. En la reacción de PROX, además de la conversión de CO, es muy importante la selectividad de la oxidación de CO a CO_2 (Tabla 1). A la máxima temperatura de conversión, el catalizador CuFeOx-0.5 sigue siendo el más selectivo. Además, aunque no se muestran los datos, de todos los catalizadores estudiados, el catalizador de platino es el que muestra selectividades más bajas.

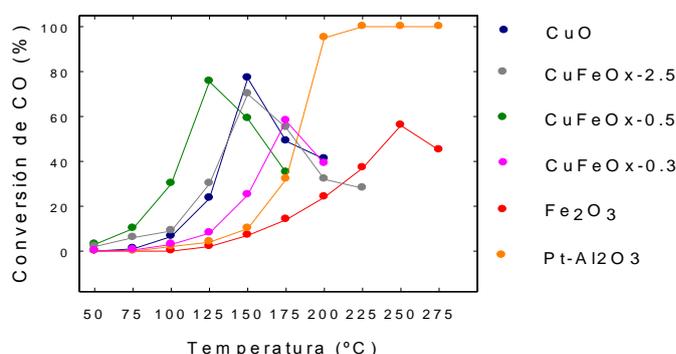


Figura 1. Resultados de CO-PROX para cada uno de los catalizadores estudiados.

Tabla 1. Temperatura a la que se produce la máxima conversión (T_{max}), conversión de CO máxima ($C_{\text{CO max}}$) y la selectividad a la máxima conversión ($S_{\text{CO max}}$) en la reacción de CO-PROX.

Catalizadores	T_{max} (°C)	$C_{\text{CO max}}$ (%)	$S_{\text{CO max}}$ (%)
CuO	150	77	55
CuFeOx-2.5	150	70	36
CuFeOx-0.5	125	76	60
CuFeOx-0.3	175	58	36
Fe ₂ O ₃	250	56	33
Pt-Al ₂ O ₃	225	100	50

4. Conclusiones

Se han preparado a baja temperatura óxidos mixtos de Cu-Fe que son más activos y selectivos en la reacción de CO-PROX que un catalizador comercial de $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$.

Referencias

1. W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger, editors. Handbook of Fuel Cells, vol. 3, part 2. John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, 2003, p. 190-201.
2. K. Sirichaiprasert, A. Luengnaruemitchai, S. Pongstabodee, Int. J. Hydrogen Energy 32 (2007) 915-926.
3. Y. Zhang, G.C. Stangle, J. Mater. Res. 9(8) (1994) 1997-2004.
4. A.L. García-Cabeza, R. Marín Barrios, F. Javier Moreno-Dorado, M-J. Ortega, H. Vidal, J.M. Gatica, G.M Massanet, F.M. Guerra, J. Org. Chem. 80 (2015) 6814-6821.

Evaluación de diferentes sistemas catalíticos para la conversión de fenol en ciclohexanol y benceno utilizando reacciones de transferencia de hidrógeno desde isopropanol

A.M. García-Minguillán^a, L. Briones^a, D. P. Serrano^{a,b}, J. A. Botas^a, J. M. Escola^{a*},

^a Grupo de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Rey Juan Carlos, Móstoles, España

^b Grupo de Procesos Termoquímicos, IMDEA Energía, Móstoles, España

*Autor principal: josemaria.escola.saez@urjc.es

1. Introducción

La biomasa lignocelulósica es un recurso renovable y abundante que puede descomponerse térmicamente en una mezcla compleja de compuestos denominada bio-oil. Las propiedades del bio-oil (elevado contenido en oxígeno y agua; elevada acidez; escasa estabilidad y tendencia a la polimerización) impiden su uso directo como combustible o materia prima, siendo necesario un tratamiento de valorización. Tradicionalmente, esta valorización se ha llevado a cabo mediante hidrodeshoxigenación a alta temperatura y elevadas presiones de H₂, lo que encarece y dificulta notablemente el proceso. Recientemente, Wang y Rinaldi^{1,2} han propuesto un proceso a temperatura moderada y en atmósfera inerte para la transformación de bio-oil y sus derivados utilizando isopropanol como donante de hidrógeno. El proceso se basa en la sucesión de tres reacciones, cuyo esquema simplificado para el caso del fenol se muestra en la Figura 1. Este tándem de reacciones requiere un catalizador con propiedades redox y otro con propiedades ácidas para la deshidratación. Los autores demostraron que la combinación Níquel Raney® (Ni-R) y zeolita Beta era adecuada. Sin embargo, dado el carácter pirofórico y altamente contaminante del Ni Raney®, parece conveniente estudiar otros posibles catalizadores.

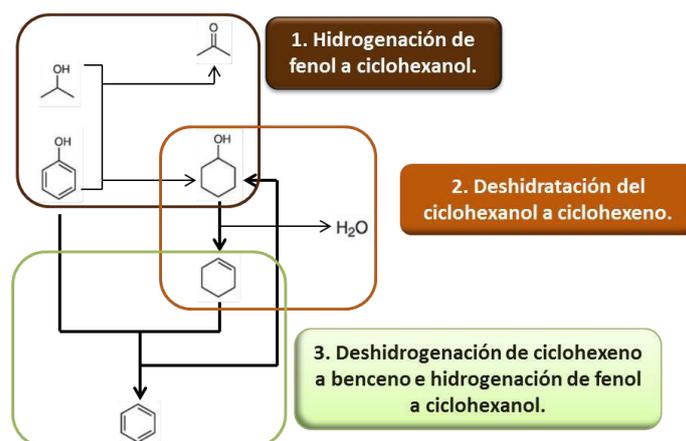


Figura 1. Esquema del tándem de reacciones de transformación de fenol.

El presente trabajo evalúa la actividad de tres catalizadores metálicos diferentes, Pd/C, Ru/C y Ni/SiO₂-Al₂O₃ (Ni/SiAl), como fase redox en la transformación de fenol. Además, se ha comparado una zeolita convencional, Beta, y su equivalente de porosidad jerarquizada, h-Beta, con el objetivo de determinar el efecto de la estructura porosa en la composición de los productos finales.

2. Experimental

Los catalizadores Ni-Raney® 2800 (>89 % Ni), Pd (5 %)/C, Ru (5 %)/C y Ni (65 %)/SiO₂-Al₂O₃ se adquirieron de Sigma-Aldrich y se han utilizado sin ningún tratamiento posterior. La zeolita Beta (Si/Al = 12,5) se adquirió en forma amónica de Zeolyst, obteniéndose la forma protonada mediante calcinación a 550 °C. La zeolita h-Beta (Si/Al = 15) se sintetizó según un procedimiento de silanización de núcleos cristalinos³. Los catalizadores se caracterizaron mediante DRX, fisisorción de N₂ a 77 K, TPD-NH₃ y TEM. Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo a diferentes temperaturas (125, 150 y 175 °C) con una relación molar isopropanol/fenol de 1,5 y una relación molar Ni/centros ácidos de 80. El estudio de los catalizadores metálicos se ha llevado a cabo sin el co-catalizador zeolítico, mientras que la evaluación de las zeolitas se ha realizado siempre en presencia de Ni-R. Los productos de reacción se han identificado en un GC-MS Bruker SCION 436-GC y se han cuantificado en un GC Bruker SCION 456-GC con un detector de ionización de llama.

3. Resultados y discusión

Los resultados indican que la combinación Ni-R/Beta es capaz de lograr una elevada conversión de fenol, de hasta el 77 % a 175 °C. La estructura jerarquizada no mejora la conversión pero desplaza notablemente la selectividad hacia productos pesados y de condensación, principalmente ciclohexilfenoles. A 125 °C, se obtienen grandes cantidades de ciclohexeno, hasta un 43 % con Beta, indicando que a esta temperatura la velocidad de la reacción 3 no permite completar el proceso hasta la obtención de benceno en 4 horas. A 175 °C las conversiones aumentan y el ciclohexeno va desapareciendo para dar lugar a benceno, que alcanza un 68 % con Beta. En cuanto a la actividad de los catalizadores metálicos, la conversión es claramente mayor sobre Ni-R, pero también lo es la cantidad de metal disponible, de forma que se han calculado los TOFs como medida de la actividad de cada uno de los metales. De esta manera, los TOF de Ru/C y Pd/C son un orden de magnitud mayor que el del Ni-R y dos órdenes mayor que el de Ni/SiAl. Además, el producto de Ru/C y Ni-R contiene no sólo ciclohexanol sino también benceno, posiblemente debido a la presencia de centros ácidos de Lewis.

4. Conclusiones

Todos los sistemas catalíticos estudiados han logrado la transformación de fenol con isopropanol. La presencia de una estructura porosa jerarquizada da lugar a productos de condensación, disminuyendo el contenido de benceno a favor de otros compuestos, como ciclohexilfenoles. Por otro lado, el hecho de que Pd/C, Ru/C y Ni/SiAl resulten activos abre la puerta a la posibilidad de trabajar con catalizadores más seguros que Ni-R, siendo Ru/C especialmente prometedor.

Referencias

1. X. Wang, R. Rinaldi, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 8244-8260.
2. X. Wang, R. Rinaldi, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 11499-11503.
3. D. P. Serrano, J. Aguado, J.M. Escola, J.M. Rodríguez, A. Peral, *Chem. Mater.*, 18 (2006) 2462-2464.

Agradecimientos

Los autores agradecen al MINECO la financiación aportada para esta investigación a través del proyecto CICYT CTQ-2014-60209-R y en especial A. M. García-Minguillán agradece la concesión de una beca FPI.

Deshidratación de metanol con catalizadores de ZrO_2/C .

José Palomo,^a Juana María Rosas,^a José Rodríguez-Mirasol^a, Tomás Cordero^{a*}

^a *Universidad de Málaga, Andalucía Tech, Departamento de Ingeniería Química, Campus de Teatinos s/n, 29010 Málaga, España.*

**Autor principal: cordero@uma.es*

1. Introducción

El dimetileter (DME) está considerado un compuesto químico de gran interés. En este sentido, el DME es ampliamente usado como intermedio para producir dimetil sulfato, metil acetato y olefinas ligeras. Sin embargo, a mediados de 1990, el DME empezó también a considerarse como un combustible que potencialmente podía sustituir al diesel convencional, debido al elevado índice de cetano del DME (IC= 55-60) respecto al diesel (IC= 45-50) [1]. El DME se obtiene principalmente mediante la deshidratación de metanol, llevada a cabo sobre un catalizador ácido.

El uso de carbones activos en procesos catalíticos, bien actuando directamente como catalizadores o como soportes catalíticos, está captando mucho interés. Estos materiales pueden ser obtenidos a partir de diferentes tipos de residuos lignocelulósicos, produciendo no solo beneficios medioambientales, sino también ventajas económicas. En este sentido, los carbones activos obtenidos mediante activación química con ácido fosfórico, presentan cierta acidez superficial, mostrando una elevada actividad catalítica en reacciones de deshidratación de alcoholes [2].

En este estudio se han preparado carbones activados mediante activación química con ácido fosfórico a partir de diferentes subproductos industriales, sobre los cuales se ha depositado ZrO_2 en diferentes cantidades. Estos catalizadores han sido empleados para llevar a cabo el proceso de deshidratación de metanol. Para comparar el efecto de la acidez del soporte, se prepararon carbones activados, no ácidos, mediante activación física.

2. Experimental

En este trabajo se prepararon carbones activos a partir de diferentes precursores biomásicos (hueso de aceituna y lignina Acell[®]) mediante activación física y química. Los carbones activados químicamente se prepararon por impregnación con ácido fosfórico usando relaciones de impregnación ($m(H_3PO_4)/m(\text{precursor})$) de 2 y 3, y temperaturas de activación de 500 y 800 °C. La preparación de los carbones activados físicamente se realizó en dos etapas, una carbonización a 800 °C del precursor biomásico, y una posterior gasificación a 800 °C empleando como agente gasificante el CO_2 . Los diferentes carbones activos preparados se impregnaron mediante humedad incipiente con diferentes cantidades de $ZrO(NO_3)_2$, se secaron durante 24 horas a 120 °C y se calcinaron en aire a 250 °C durante 2 horas, obteniendo de ese modo cargas de ZrO_2 entre el 1 y el 14% en peso.

Los test catalíticos se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica, variando la presión parcial de metanol (0.02-0.08 atm), la temperatura (300-400 °C) y el tiempo espacial (0.025-0.1 g·s/ μ mol).

3. Resultados y discusión

Los carbones activados químicamente mostraron un gran desarrollo poroso, con áreas superficiales mayores de 2000 m²/g en algunos de los casos, y con un elevado grado de mesoporosidad. Por el contrario, los carbones obtenidos mediante activación física presentan una estructura típica de materiales microporosos. Tras la carga de metal, se observa un descenso en los parámetros superficiales en todas las muestras, observándose un área superficial de 1632 m²/g para el carbón activados químicamente a 500 °C, tras una carga del 7% de ZrO₂.

Los resultados de reacción mostraron que los carbones activados químicamente por si solos poseen cierta actividad catalítica en esta reacción, sin embargo, cabe destacar la fuerte desactivación que sufren estos materiales, mostrando una conversión de metanol del 2% tras una hora de reacción. La adición de ZrO₂ produjo un aumento de la actividad catalítica y estabilidad de los carbones activados químicamente. En este sentido, tras la adición de un 7% de ZrO₂ se alcanzó un 65% de conversión de metanol en estado estacionario (0.05 g·s/μmol, PCH₃OH= 0.06, T=400°C, 7 horas en reacción). La adición de cantidades de ZrO₂ mayores al 7%, no se tradujo en un aumento de la actividad catalítica. La selectividad hacia DME fue en todas las condiciones experimentales estudiadas, mayor del 96%.

Los carbones activados físicamente no muestran actividad en esta reacción puesto que no tienen acidez superficial. Tras depositarles la fase ZrO₂, se produjo un aumento en la actividad catalítica inicial de estos catalizadores, sin embargo, el aumento de actividad inicial fue menor que en el caso de los carbones activados químicamente (siendo la carga de ZrO₂ igual en ambos casos). Cuando se analizó la estabilidad de los carbones activados físicamente y dopados con óxido de circonio, se observó que estos se desactivan, mostrando una conversión de metanol del 5% (0.05 g·s/μmol, PCH₃OH= 0.06, T=400°C, 7 horas en reacción).

4. Conclusiones

Se ha estudiado la preparación de diferentes catalizadores de base carbonosa para la deshidratación de metanol selectivamente hacia DME. Se ha observado que la adición de pequeñas cantidades de ZrO₂ sobre carbones activados químicamente, no solo produce un aumento de la actividad catalítica, sino que se logra un catalizador estable y muy selectivo para la reacción deseada, en el rango de temperaturas (300-400 °C).

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación al Ministerio de Economía y Competitividad (CTQ2015-68654-R). J.P. agradece al Ministerio de Educación Cultura y Deporte la concesión de la beca FPU (FPU13/02413).

Referencias

1. Troy A. Semelsberger, Rodney L. Borup, Howard L. Greene, *Journal of Power Sources* 156 (2006) 497–511.
2. J. Bedia, R. Barrionuevo, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, *Applied Catalysis B: Environmental* 103 (2011) 302–310.

Influencia de las propiedades redox y ácido-base del soporte sobre la estabilidad de catalizadores Ni/CeO₂/Ca-ZrO₂ en la reacción de reformado seco de metano

D. Goma^{1,2*}, J.J. Delgado^{1,2}, J. M. Rodríguez-Izquierdo^{1,2} y M.A. Cauqui^{1,2}

¹ Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica. Universidad de Cádiz. Campus Río San Pedro s/n, 11510, Puerto Real (Cádiz). España.

² IMEYMAT, Instituto de Microscopía Electrónica y Materiales. Universidad de Cádiz.

*dani.gomajimenez@uca.es

1. Introducción

De los distintos procesos conocidos para la obtención de gas de síntesis a partir de CH₄, el reformado seco con CO₂ ofrece la ventaja de poder utilizar como alimentación composiciones próximas a la del biogás, permitiendo así la valorización de este producto para la obtención de hidrógeno o para la síntesis de hidrocarburos superiores mediante la reacción de Fischer-Tropsch. Sin embargo, como es bien sabido, el desarrollo de esta tecnología presenta como principal reto la obtención de catalizadores eficientes con elevada resistencia a la desactivación por formación de residuos carbonosos. Una de las principales estrategias en este sentido consiste en el uso de níquel disperso sobre soportes capaces de modular la formación/acumulación de carbón durante el proceso de reformado. En el presente trabajo se estudia el comportamiento en la reacción de reformado seco de un conjunto de catalizadores de Ni soportado sobre un sistema formado por CeO₂ depositado sobre ZrO₂ estructuralmente estabilizado con cantidades variables de calcio. Dichos soportes han sido seleccionados por su capacidad para desarrollar propiedades redox y ácido-base singulares.

2. Experimental

En primer lugar se prepararon los sistemas formados por ZrO₂ y ZrO₂ estabilizado con Ca (CSZ). Para el sistema CSZ se prepararon dos muestras con contenido en Ca del 4 y 14% molar respectivamente (4CSZ y 14CSZ). Para la síntesis se utilizó el método hidrotermal (200°C, 24 horas), empleándose disoluciones acuosas de ZrO(NO₃)₂·xH₂O y Ca(NO₃)₂·4H₂O. Para el ajuste del pH (10) se empleó NaOH. Los sólidos obtenidos fueron secados a 110° y calcinados a 500°C durante 1 hora. La incorporación del CeO₂ (16 % en moles) se realizó mediante el método de impregnación a humedad incipiente a partir de una disolución de Ce(NO₃)₃·6H₂O. La descomposición del nitrato se realizó mediante calcinación a 500°C. Posteriormente, cada uno de los soportes obtenidos fue activado mediante un protocolo de reducción en flujo de 5%H₂/Ar a 950°C, seguida de oxidación suave 500°C en flujo de 5%O₂/He. Esta activación tiene como principal objetivo el desarrollo de nanoestructuras superficiales de óxidos de Ce-Zr de elevada reducibilidad, según se describe en ¹. Para la incorporación del Ni (6% en peso) se empleó igualmente el método de impregnación a humedad incipiente a partir de una disolución de Ni(NO₃)₂·6H₂O. Los catalizadores así obtenidos se nombrarán como NiCeZr, NiCe4CSZ, y NiCe14CSZ. Para su caracterización se emplearon las técnicas de ICP, adsorción de N₂, DRX, RTP-H₂, adsorción-desorción de CO₂ (basicidad), HAADF y HREM. Los ensayos catalíticos han sido realizados en reactor en flujo. Se han empleado dos tipos de mezcla de alimentación: CH₄:CO₂:He (con dilución: 4:4:92, δ=120000 cm³h⁻¹g⁻¹) y CH₄:CO₂ (sin dilución: 1:1, δ=60000 cm³h⁻¹g⁻¹). La evolución de la reacción se realizó

mediante cromatografía de gases. La temperatura de reacción fue de 750°C. Las muestras fueron pre-reducidas a esa misma temperatura, en flujo 5%H₂/Ar (60 cm³min⁻¹), 1h.

3. Resultados y discusión

El óxido CeZr presenta, tras el tratamiento de activación, una estructura con mezcla de ZrO₂ monoclinico con una componente de óxido mixto de Ce y Zr de estructura cúbica. La incorporación de Ca hace disminuir la componente monoclinica de forma significativa en el caso del 4%, y de forma completa en el caso del óxido Ce14CSZ. En paralelo con estos cambios estructurales, el aumento del contenido en Ca provoca un aumento de S_{BET}. Los resultados de análisis mediante microscopía indican una distribución homogénea de todos los elementos, tal y como se observa en la Figura 1. Por otra parte, las medidas de OSC ponen de manifiesto una mejora considerable en las propiedades redox de todos los óxidos tras el tratamiento de activación.

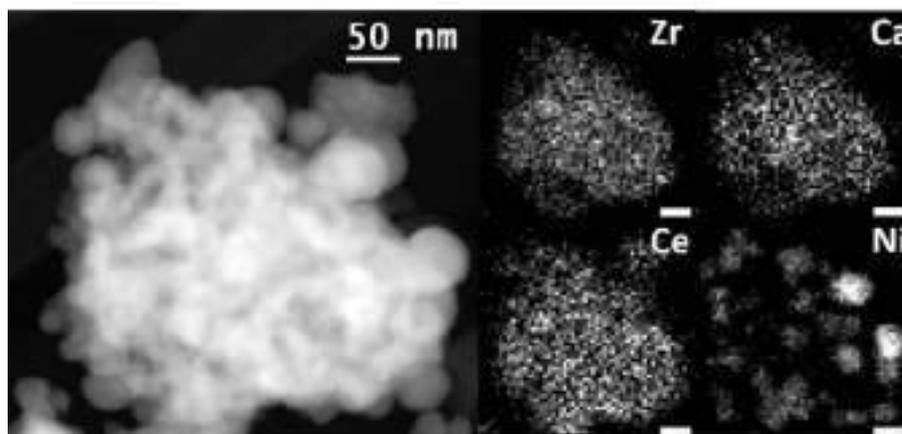


Figura 1. Imagen HAADF del catalizador NiCe14CSZ, junto con mapas elementales obtenidos mediante EDS.

El contenido en centros básicos en superficie obtenido a partir de los resultados de adsorción/desorción de CO₂ ponen de manifiesto, como era de esperar, un aumento del carácter básico al aumentar la carga de Ca. Por lo que respecta a los ensayos catalíticos en la reacción de reformado, los tres sistemas presentan unas conversiones muy elevadas (90-95%) al utilizar la alimentación de reactivos diluida con He. No obstante, al emplear una mezcla pura (sin dilución) de CO₂ y CH₄, más próxima a la propia del biogás, sólo el catalizador con un 14% de Ca presenta valores medibles y estables de conversión (70% al cabo de 24 horas de reacción), mientras que el resto de sistemas provocan el bloqueo del reactor debido a la formación de cantidades significativas de carbón.

4. Conclusiones

El empleo de soportes que aúnan propiedades redox y básicas se plantea como una de las alternativas para hacer viable la producción de hidrógeno a partir de biogás mediante la reacción de reformado seco de metano.

Referencias

1. M.P. Yeste et al., J. Mater. Chem. A, 1 (2013) 4836-4844.

Transformación de glicerina en ácido acrílico, en fase gaseosa, catalizada por fosfatos metálicos

S. Lopez-Pedrajas*, R. Estevez, D. Luna, F.M. Bautista

^aDepartamento de Química Orgánica, Instituto de Química Fina y Nanoquímica, Universidad de Córdoba, Campus de Excelencia Internacional Agroalimentario, CeIA. Edificio Marie Curie, E-14014 Córdoba, Spain.

*e-mail: g52lopez@uco.es

1. Introducción

El ácido acrílico (AA) es una de molécula, de alto valor añadido, obtenida a partir de glicerina que presenta múltiples usos. Obtener AA a partir de glicerina implica la deshidratación a acroleína y la oxidación de acroleína a AA. Previamente a este trabajo se ha estudiado la deshidratación de glicerina en fase gaseosa¹ y líquida². El AlPO_4 resultó un buen catalizador y se observó que la formación de acroleína está influenciada tanto por la presencia de centros ácidos como por centros con características redox. En base a estos resultados y con el objetivo final de obtener AA en un solo paso, el AlPO_4 ha sido modificado con diferentes pesos (10-37wt%) de metales de transición (Co, Fe, V) por coprecipitación o impregnación.

2. Experimental

Los fosfatos han sido preparados por un método sol-gel, partiendo de una disolución acuosa de la sal correspondiente y H_3PO_4 . Los geles obtenidos son filtrados, lavados, secados, tamizados y calcinados a 450°C en aire. Los fosfatos simples se nombran por su fórmula molecular seguidos de la temperatura de calcinación y los binarios como AlMPOT, donde M indica la relación molar Al/M y T la temperatura de calcinación. Los porcentajes, en peso, de los sistemas binarios fueron 10% de Co, 20.5% de Fe y 27% y 37% de V. Además, se han sintetizado, por impregnación, dos sólidos de Co (10% y 20%) soportado sobre fosfato de aluminio (AlPO_4 -350).

Se han determinado las propiedades texturales de los sólidos así como sus estructuras por rayos X, espectroscopía UV-Vis y RMN de ^{27}Al y ^{31}P . Sus propiedades ácidas, por TPD y DRIFT de piridina, han sido también determinadas. Asimismo, la tendencia a la reducción de los sólidos se ha estudiado por TPR de H_2 .

La reacción se ha llevado a cabo en un reactor (9 mm de diámetro interno y 230 mm de longitud) de lecho fijo y flujo continuo a presión atmosférica. La mezcla de reacción fue recogida en dos trampas frías consecutivas y analizada en un cromatógrafo de gases equipado con un detector de ionización de llama usando una columna capilar SUPELCOWAX-10 (100% poli(etilenglicol)).

3. Resultados y discusión

En general los sólidos presentan isotermas de tipo IV, con ciclo de histéresis de tipo A que corresponde con la presencia de mesoporos. Sin embargo, los sólidos con V presentan isotermas de tipo II sin ciclo de histéresis, característica de sólidos no porosos. Entre los sólidos binarios los sistemas impregnados de Co presentan mayor área superficial (S_{BET}), que disminuye con la cantidad de Co, mientras que los sólidos con V apenas muestran S_{BET} .

Los patrones de DRX de los fosfatos simples de Fe y Al y de los sistemas coprecipitados de Fe y Co presentan una banda ancha característica de los fosfatos metálicos amorfos. El $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ muestra una

estructura cristalina con líneas de difracción asignadas al $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Los sistemas impregnados de Co presentan líneas características de Co_2AlO_4 . Por su parte, los sólidos con Al y V tienen una estructura totalmente cristalina con líneas de difracción correspondientes a α -cristobalita y a β - VPO_4 . Tanto en los sólidos con Co como con V el carácter cristalino aumenta con el porcentaje de metal. Por RMN se comprueba que en los sistemas impregnados con Co el entorno del Al es el único modificado al formarse la espinela de Co y Al. Por espectroscopía UV-Vis se observa que los estados de oxidación mayoritarios de los metales son Co^{2+} , Fe^{3+} y V^{5+} . En el caso del Co también se encuentra una pequeña proporción de Co^{3+} .

Como era de esperar, los sólidos con menos superficie presentan una acidez menor, siendo los más cristalinos los que presentan valores más bajos. Por TPR- H_2 se observa de nuevo la diferencia entre el sistema coprecipitado y el impregnado de Co a pesar de tener el mismo porcentaje de metal (10% en peso), reduciéndose antes el sistema impregnado.

Los principales productos obtenidos fueron acroleína, hidroxiacetona, ácido acético, acetaldehído, metilglioxal, AA y CO_2 . Asimismo, se formaron productos poliméricos sobre los sólidos. Los catalizadores

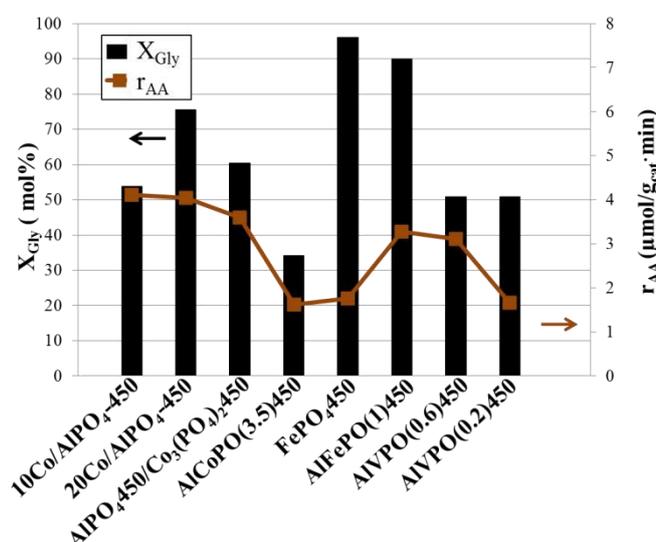


Figura 1: Conversión de glicerina (X_{Gly}) y velocidad de formación de AA (r_{AA}) sobre todos los sólidos estudiados a las 3 h de reacción. Condiciones experimentales: 36% en peso de glicerina; $F_{\text{Gly}} = 0.7 \mu\text{mol/s}$; $F_{\text{N}_2} = 17 \text{ mL/min}$; $F_{\text{O}_2} = 2 \text{ mL/min}$, $w = 0.2 \text{ g}$; 280°C .

con Co son los más activos para la producción de AA (Figura 1). Como puede verse, el sistema coprecipitado con un 10% de Co presenta menos X_{Gly} y r_{AA} que el impregnado. En los sistemas impregnados la cantidad de Co influye en la conversión pero apenas lo hace en la obtención de AA, que permanece prácticamente constante en ambos sólidos. Los sólidos con Fe presentan la mayor X_{Gly} . La presencia de Al en el sólido promueve tanto la formación de AA como de CO_2 , siendo el AlFePO(1)450 el que mayor selectividad a CO_2 (28%) mostró, por su parte el FePO₄450 presentó la mayor productividad a acroleína. Por otra parte, los sólidos con V presentan la misma X_{Gly} independientemente de su contenido de V.

4. Conclusiones

Entre los metales estudiados (Fe, Co y V) el Co es el que mejor comportamiento presenta. El sistema soportado presenta un mejor comportamiento catalítico que el obtenido por coprecipitación, a pesar de tener el mismo contenido de Co, ya que las especies de Co se reducen más fácilmente, menor temperatura de reducción, en el primero. Asimismo, aumentar el porcentaje de Co, al igual que ocurre con el V, no tiene efecto positivo sobre la producción de AA, ya que se necesita un balance óptimo de centros redox y ácidos para llevar a cabo la oxi(deshidratación) de glicerina.

Agradecimientos: MEIC (ENE2016-81013-R); Junta de Andalucía (P11-TEP-7723) y fondos FEDER

Referencias

1. S. Lopez-Pedrajas, R. Estevez, R. Navarro, D. Luna, F.M. Bautista, J. Mol. Catal. A-Chem. 421 (2016) 92- 101.
2. R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, F. Blanco-Bonilla, D. Luna, F.M. Bautista, Chem. Eng. J. 282 (2015) 179-186.

Puesta a punto de la oxi(deshidratación) de glicerina sobre un fosfato de Al y V

S. Lopez-Pedrajas*, R. Estevez, D. Luna, F.M. Bautista

^aDepartamento de Química Orgánica, Instituto de Química Fina y Nanoquímica, Universidad de Córdoba, Campus de Excelencia Internacional Agroalimentario, CeIA. Edificio Marie Curie, E-14014 Córdoba, Spain.

*e-mail: g52lopez@uco.es

1. Introducción

La obtención de biodiesel origina como principal subproducto glicerina, lo que ha supuesto un problema financiero y ambiental en la industria. La transformación de glicerina a través de diversas reacciones ha sido ampliamente estudiada, dando lugar a diferentes compuestos de alto valor añadido. El ácido acrílico es una de estas moléculas, presenta varios usos como adhesivos, pinturas, plásticos, polímeros superabsorbentes y síntesis de cauchos. Obtener ácido acrílico a partir de glicerina implica un reacción en dos pasos consecutivos, incluyendo como primero la deshidratación a acroleína y como segundo la oxidación de acroleína a ácido acrílico. Esta reacción ha sido estudiada tanto en fase líquida como en gaseosa. En fase gaseosa puede ser llevada a cabo usando un único catalizador bifuncional que lleve a cabo ambas reacciones o a través de un proceso que implique dos pasos separados usando un doble lecho catalítico. En este trabajo se ha llevado a cabo la optimización de las condiciones de reacción usando un fosfato binario de Al y V¹.

2. Experimental

El fosfato empleado ha sido sintetizado por un método sol-gel, consistente en reducir una cantidad apropiada de NH_4VO_3 con ácido oxálico, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y H_3PO_4 (85% en peso) por precipitación con NH_4OH y agitación a 0°C hasta pH 4. El gel obtenido es filtrado, lavado con alcohol isopropílico, secado tamizado y calcinado a 450°C en aire durante 3 h. Las cantidades utilizadas de los diferentes reactivos fueron las necesarias para obtener una relación molar Al/V=0.2 y P/Al+V=0.8. El sólido se denotará como AIVPO(0.6)450.

La reacción se ha llevado a cabo en un reactor (9 mm de diámetro interno y 230 mm de longitud) de lecho fijo y flujo continuo a presión atmosférica. La mezcla de reacción fue recogida en dos trampas frías consecutivas y fue analizada sin previa extracción o separación de agua en un cromatógrafo de gases equipado con un detector de ionización de llama (FID) usando una columna capilar SUPELCOWAX-10 (100% poli(etilenglicol)). Los productos fueron identificados por patrones cromatográficos y/o por espectroscopía de masas acoplada a un cromatógrafo de gases. Un blanco mostró la ausencia de reacciones homogéneas y la inactividad del reactor. Para evitar la polimerización de la acroleína, se añadió hidroquinona, tanto a la solución de glicerina en la alimentación como a las trampas frías donde se recogió la mezcla de reacción.

Se ha estudiado la temperatura de reacción, así como el flujo de O_2 y el del gas portador (N_2). Para el estudio de cada parámetro se ha empleado la misma carga de catalizador, y entre cada cambio de condición se ha tratado el catalizador con O_2 y N_2 .

3. Resultados y discusión

Se han llevado a cabo diferentes test para determinar la condiciones óptimas de reacción. La Figura 1 muestra la conversión de glicerina (X_{Gly}) en función de la relación molar O_2 /Glicerina, manteniendo

constante el flujo de glicerina y cambiando el de O_2 , así como el rendimiento a los principales productos (Y_i), que fueron acroleína (ACR), hidroxiacetona (HA), glicerol formal (GF), metilglioxal (MG), ácido acrílico (AA), acetaldehído (ACE), ácido acético (AcA), CO_2 , así como productos no identificados (Otros).

La X_{Gly} aumenta gradualmente con el incremento del flujo de O_2 , lo que indica la importancia del oxígeno en la reacción. Asimismo, añadir O_2 como reactivo produce una disminución en el rendimiento a los productos de deshidratación (ACR e HA), así como a Otros productos. El MG fue detectado tanto con oxígeno como sin él, aunque en presencia de O_2 aumenta, porque puede ser obtenido a partir de HA por oxidación o deshidrogenación. La formación de GF no parece seguir una tendencia con el flujo de O_2 . Es destacable que aparecen nuevos productos, consecuencia de la presencia de O_2 en la alimentación, como AA, ACE, AcA y CO_2 . Tanto la oxidación de HA como la de ACR da lugar a CO_2 , cuyo rendimiento aumenta con el incremento de O_2 en la alimentación. Asimismo, con una relación molar igual a 4 se observa como el Y_{AcA} disminuye y aumenta la formación de CO_2 . La mayor selectividad y Y_{AA} fueron obtenidos con una relación molar igual a 2.

Además, la reacción se ha llevado a cabo a diferentes temperaturas (220-280°C), Figura 2. Tanto la X_{Gly} como el Y_i aumentan con la temperatura, observándose un gran salto a 280°C, sobre todo a CO_2 y AcA. Por otra parte, cambiando el flujo de N_2 (7.5-30mL/min) con el resto de los parámetros constantes, la X_{Gly} no cambia mientras que el Y_i si lo hizo. El mejor Y_{AA} se obtuvo con 17 mL/min.

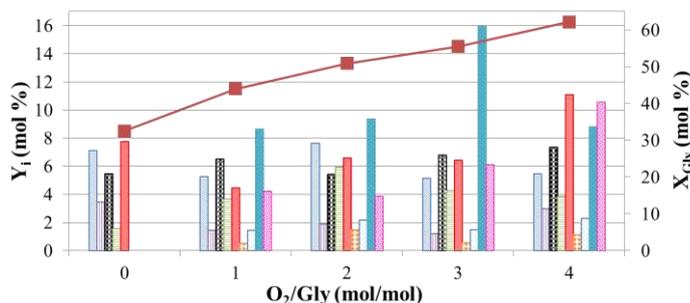


Figura 1: X_{Gly} y Y_i sobre AIVPO(0.6)450 en función de la relación molar O_2/Gly . Condiciones experimentales: 36% en peso de glicerina; F_{Gly} = 0.7 μ mol/s; F_{N_2} = 17 mL/min; w = 0.2 g; 280°C, TOS 3 h con O_2 y 1h sin O_2 .

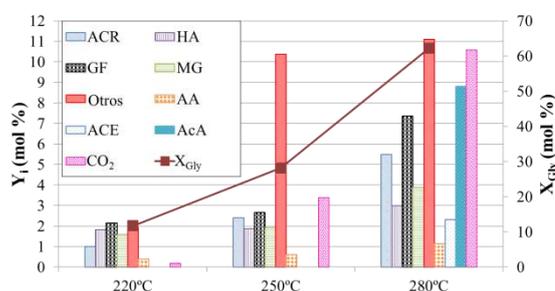


Figura 2: X_{Gly} y Y_i sobre AIVPO(0.6)450 en función de la temperatura de reacción. Condiciones experimentales: 36% en peso de glicerina; F_{Gly} = 0.7 μ mol/s; F_{N_2} = 17 mL/min; F_{O_2} = 4 mL/min w = 0.2 g; 280°C, TOS 3 h.

4. Conclusiones

Finalmente las condiciones experimentales escogidas fueron un flujo de glicerina de 0.7 μ mol/s usando una disolución acuosa al 36% en peso, un flujo de N_2 de 17 mL/min, un flujo de O_2 de 2 mL/min y una temperatura de 280°C. Se ha observado que no puede llevarse a cabo la reacción a condiciones drásticas, como mucha temperatura o mucho flujo de O_2 , porque en esas condiciones se favorece la oxidación total, obteniéndose más AcA y CO_2 .

Agradecimientos: MEIC (ENE2016-81013-R); Junta de Andalucía (P11-TEP-7723) y fondos FEDER

Referencias

1. F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, M.T. Siles, Catal. Today 78 (2003) 269-280.

Estudio de un catalizador bifuncional con base calcio para la condensación de etanol a n-butanol

M. Pinzón, M. Cortés-Reyes, C. Herrera, M.A. Larrubia, Luis J. Alemany*

Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias. Universidad de Málaga- Málaga. España

**Autor principal: concepcionhd@uma.es, luijo@uma.es*

1. Introducción

Entre los biocombustibles emergentes el biobutanol es el que representa una alternativa al etanol y forma parte de la cartera de los nuevos biocarburantes; actualmente como componente de mezclas técnicas (85BG) para su empleo en motores de gasolina. El etanol puede convertirse en alcoholes superiores (n-butanol) en una etapa catalítica de condensación directa, y posteriormente mediante oligomerización e hidrogenación en combustibles y otros productos de alto valor añadido. En esta contribución se aborda la síntesis y caracterización de catalizadores bifuncionales para el control de la uniformidad de la acidez-basicidad y el comportamiento en reactividad y análisis del mecanismo del proceso de condensación de etanol en la producción de butanol.

2. Experimental

Se prepararon catalizadores tipo $\text{Ca-PO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ utilizando una alúmina *Sasol Puralox* con una carga metálica, expresado como densidad atómica superficial, de 4 át-Ca.nm^{-2} ; inferior a la máxima capacidad de dispersión del soporte mediante impregnación y posteriormente la incorporación de especies fosfato variando la razón atómica Ca/P entre 2-1.50. Los materiales fueron secados a 100°C al menos 24 horas, activados en aire a 325°C durante 2 h y calcinados a 500°C durante 3 h. El análisis *in situ* mediante FTIR por adsorción de pulsos de 2 torr de etanol y evolución térmica, en celda de cuarzo conectado a una línea de vacío convencional, se realizó registrando la fase gas y la superficie del catalizador mediante un equipo Nicolet 6700, entre temperatura ambiente y 500°C . La actividad catalítica en régimen dinámico y no isoterma (TPSR-MS) se realizó con presaturación de etanol a 50°C y desorción en corriente de helio (5 K.min^{-1}) con registro de la distribución de productos mediante espectrometría de masas (Pfeiffer-QMS200).

3. Resultados y discusión

Inicialmente y después de la adsorción de etanol en el soporte (alúmina) se registra la presencia de modos asociados a las especies etóxido que desaparecen con el incremento de la temperatura y no se registran especies asociadas a carbonilos superficiales; siendo el producto mayoritario de la transformación el etileno. A través de los perfiles IR se ha comprobado que las reacciones de condensación y de deshidrogenación no ocurren en la alúmina empleada como soporte, ya que presenta sitios básicos débiles y en una muy baja densidad. Los espectros IR de la fase gas correspondiente a la adsorción de etanol para el catalizador de calcio soportado en alúmina modificado con especies de fosfato (Ca/P=1.67), ofrece información adicional sobre las rutas de la reacción de condensación de etanol (Figura 1): así el dietiléter se registra a partir de los 200°C y el etileno a partir de los 300°C , como productos mayoritarios; además de la presencia de productos de la descomposición de etanol y señales débiles de n-butanol. La evolución térmica de las especies superficiales

registradas por IR es diferente y se registran modos débiles asociados a la presencia de aldehídos entre los 200 y los 300°C. La distribución de productos (Figura 2) muestra que, independientemente de la desorción de etanol, los productos registrados son acetaldehído (C_2H_4O) y etileno (C_2H_4) a temperaturas próximas a los 200°C. A partir de los 300°C, se detecta la formación de n-butanol ($n-C_4H_9OH$) y dietiléter ($C_2H_5OC_2H_5$) y de etileno a partir de los 400°C. Tanto la formación de dietiléter como la formación de n-butanol, que involucran la adsorción de dos moléculas de etanol en sitios ácidos vecinos así como la formación de etileno por deshidratación competitiva, son procesos que se asocian a la presencia de sitios ácidos (Al-) y básicos (Ca-) enlazados a iones O^{2-} vecinos. La deshidrogenación del alcohol (con formación de acetaldehído) y la posterior aldolización para formar n-butanol (ruta indirecta) involucra a sitios (pares) base-Brønsted-ácido Lewis generados por la interacción Ca-P.

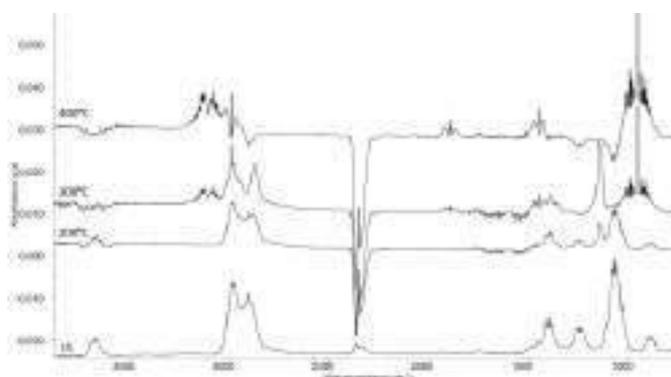


Figura 1: Evolución térmica de la fase gas en IR después de pulso de etanol (2 torr) sobre $Ca-PO_4/Al_2O_3$ ($Ca/P=1.67$)

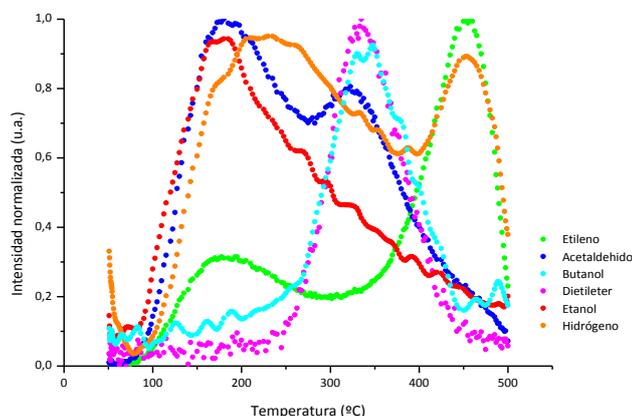


Figura 2: Distribución de productos después de adsorción de etanol (50°C) y TPSR-MS sobre $Ca-PO_4/Al_2O_3$ ($Ca/P=1.67$)

4. Conclusiones

Se diferencian tres intervalos de reacción que están relacionados con cómo el entorno químico Ca-P afecta a las propiedades que modifican la densidad superficial ácida y básica, de fortaleza moderada; así como su distribución. La ruta más selectiva para la formación de n-butanol, que es la de condensación de dos moléculas de etanol, ocurre de forma paralela con la indirecta que estaría condicionada con formación de H_2 y acetaldehído en el intervalo entre 250-350°C.

Seguimiento de la desactivación del catalizador NiAl_2O_4 en el reformado oxidativo con vapor (OSR) de bio-oil

*Aitor Arandia, Aingeru Remiro, Beatriz Valle, Javier Bilbao, Ana G. Gayubo

Departamento de Ingeniería Química, Universidad del País Vasco UPV/EHU, Apartado 644, 48080, Bilbao, España

* aitor.arandia@ehu.eus

1. Introducción

El hidrógeno (H_2) está llamado a desempeñar un papel clave en el futuro como combustible limpio y/o materia prima petroquímica, y los procesos basados en biomasa han sido identificados como una vía limpia y eficiente para su producción renovable a gran escala¹. El reformado oxidativo con vapor (OSR) del bio-oil (producto líquido de la pirolisis flash de biomasa, consistente en una mezcla compleja de oxigenados y agua) es una ruta atractiva de producción de H_2 , alternativa al reformado con vapor, en la que la naturaleza exotérmica de las reacciones de oxidación ayudan a equilibrar la demanda energética del reformado con vapor (endotérmico)², y la presencia de oxígeno en el medio atenúa la deposición de coque. Los catalizadores de Ni, de bajo coste, son muy activos para el reformado de compuestos oxigenados puros y del bio-oil, pero sufren rápida desactivación por deposición de coque³, incluso en condiciones de OSR. El objetivo de este trabajo es progresar en el conocimiento de las causas de la desactivación de un catalizador de Ni preparado a partir de un precursor de tipo espinela (NiAl_2O_4), para lo cual se ha analizado la evolución con el tiempo de i) la morfología de la fase metálica y ii) el contenido y naturaleza del coque depositado.

2. Experimental

Los ensayos cinéticos se han realizado en un equipo MicroActivity Reference con 2 etapas en serie (*térmica*, para deposición controlada de la lignina pirolítica durante la vaporización del bio-oil, y *catalítica*, con reactor de lecho fluidizado), conectado en línea con un MicroGC Agilent 490 para analizar los productos. Las condiciones de reacción han sido: 700 °C, presión atmosférica, tiempo espacial = 0.15 $\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}/\text{g}_{\text{bio-oil}}$, relación molar oxígeno/vapor/carbono (O/S/C) = 0.34/6/1. La espinela de NiAl_2O_4 se ha preparado por co-precipitación a partir de disolución acuosa de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ empleando hidróxido de amonio como agente precipitante hasta alcanzar el pH = 8⁴, y este precursor se reduce in-situ en el reactor (a 850 °C durante 2 h en corriente de H_2/N_2 (7 % de H_2 v/v)) formando el catalizador $\text{Ni}^0/\text{Al}_2\text{O}_3$. El catalizador desactivado a diferentes tiempos de reacción se ha analizado mediante difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y oxidación a temperatura programada (TPO).

3. Resultados y discusión

El catalizador es muy activo en el OSR del bio-oil, alcanzando a tiempo cero conversión completa del bio-oil y elevado rendimiento de H_2 , definido como caudal molar de H_2 obtenido respecto del máximo estequiométrico (Figura 1a, eje principal), pero sufre una progresiva desactivación, que es lenta durante las dos primeras horas de reacción y se acelera posteriormente. Los perfiles TPO de los catalizadores desactivados (Figura 1b) muestran 2 dominios de combustión: i) coque que quema por encima de 500 °C, asociado a coque de naturaleza fibrilar (con elevado nivel de grafitización y ubicación alejada de la partícula metálica), con poca incidencia en la desactivación, y coque que quema por debajo de 500 °C, atribuido a un

coque amorfo que encapsula el metal y origina rápida desactivación. El coque encapsulante es minoritario para tiempo menor de 2 h, lo que es coherente con la lenta desactivación observada en este periodo, en el que es insignificante en el medio de reacción la presencia de oxigenados del bio-oil (principales precursores de la formación de este coque encapsulante). Los catalizadores desactivados durante 4 y 6 h tiene un pico de combustión a muy baja temperatura (<400 °C, también depositado sobre el metal, que cataliza su rápida combustión) cuyo origen es presumiblemente térmico, por descomposición/craqueo de los oxigenados del bio-oil, cuya presencia en el medio aumenta a partir de 2 h de reacción. Este coque térmico evoluciona hacia estructuras más condensadas según avanza la reacción (mayor T^a de combustión), y su presencia guarda también relación directa con la mayor velocidad de desactivación observada a partir de 2 h de reacción. El tamaño de partícula metálica (eje secundario en Figura 1a, estimado con la ecuación de Scherrer a partir de los resultados de XRD, $2\theta = 52^\circ$) aumenta ligeramente con el tiempo, más acusadamente al inicio de la reacción, por lo que no guarda una relación tan directa con la desactivación como la deposición de coque encapsulante.

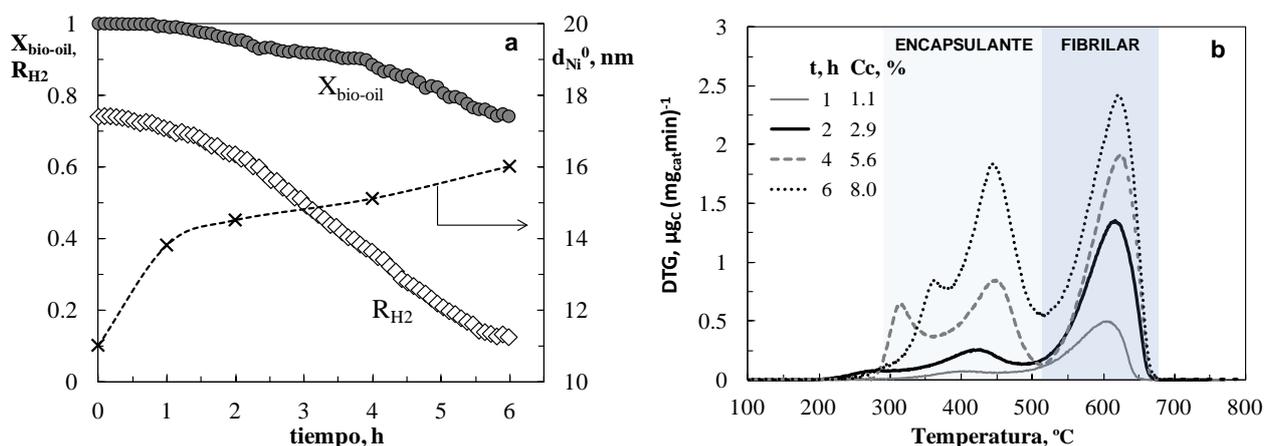


Figura 1. Evolución con el tiempo de reacción de la conversión de bio-oil, rendimiento de H_2 y tamaño medio de cristal de Ni^0 (gráfica a) y perfiles TPO del catalizador desactivado a diferentes tiempos de reacción (gráfica b).

4. Conclusiones

La desactivación del catalizador de Ni preparado a partir de de base espinela NiAl_2O_4 está principalmente relacionada con la deposición de coque encapsulante (de origen catalítico y térmico) sobre los centros metálicos, siendo los oxigenados del bio-oil los precursores de su formación, mientras que el coque de naturaleza fibrilar no contribuye significativamente a la desactivación del catalizador. La ligera sinterización metálica que sufre este catalizador a 700 °C, si bien puede contribuir a la desactivación del catalizador, no es una causa mayoritaria de la misma.

Referencias

1. A. Sharma, S.K. Ghoshal, Ren. Sust. Energ. Rev. 43 (2015) 1151-1158.
2. V. Paasikallio, A. Azhari, J. Kihlman, P. Simell, J. Lehtonen, Int. J. Hydrogen Energy. 40 (2015) 12088-12096
3. D. Li, X. Li, J. Gong, Chem. Rev. 116 (2016) 11529-11653
4. Z. Boukha, C. Jiménez, M. Gil, B. de Rivas, J.R. González, J.I. Gutiérrez, R. López. Appl Catal B: Environ. 199 (2016) 372-383

Reformado con vapor de ácido acético con catalizadores basados en Ni y Co soportados sobre SBA-15.

A. Carrero, J.A. Calles*, A.J. Vizcaíno, P.J. Megía

Universidad Rey Juan Carlos (Departamento de Tecnología Química y Energética), Móstoles (Madrid), España

*Autor principal: joseantonio.calles@urjc.es

1. Introducción

La elevada tasa de emisión de gases tipo CO₂, NO_x y SO₂, además de partículas sólidas, derivada del uso energético de combustibles fósiles, contribuyen a la contaminación global. Cabe destacar que los combustibles fósiles son un recurso limitado. Por ello, se plantea como necesaria la búsqueda de fuentes de energía alternativas, limpias y renovables. En los últimos años, la investigación sobre el hidrógeno como un posible vector energético ha aumentado, presentándose como una alternativa interesante a los combustibles fósiles cuando éste se obtiene a partir de materias primas renovables. De este modo, el bio-aceite obtenido a partir de pirólisis rápida de biomasa es una fuente potencial para la producción de hidrógeno¹. Del bio-aceite obtenido se puede separar la fracción acuosa que contiene principalmente hidrocarburos oxigenados como son ácidos, cetonas y aldehídos entre otros. Esta fracción acuosa se puede valorizar mediante la producción de hidrógeno por reformado catalítico con vapor, aumentando su aplicación y su valor económico^{2,3}. La ecuación general que representa este proceso viene determinada por la siguiente expresión: $C_nH_mO_k + (2n - k) H_2O \rightarrow n CO_2 + (2n + m/2 - k) H_2$.

Debido a la compleja composición que presenta la fracción acuosa del bio-aceite, muchos investigadores centran en primer lugar sus estudios en el reformado con vapor de compuestos modelo. Entre ellos se encuentra el ácido acético que presenta una alta concentración (~20%) en fracciones acuosas procedentes de pirólisis de biomasa de distinta naturaleza^{4,5}. Los catalizadores para reformado con vapor siguen siendo a día de hoy un amplio campo de estudio, donde la actividad, selectividad a hidrógeno y desactivación son las principales preocupaciones de la comunidad científica. La desactivación es uno de los mayores problemas asociados a este proceso debido a la formación de coque y a la sinterización de las partículas de metal. En trabajos anteriores se comprobó que la adición de Ca aporta basicidad y dispersión al catalizador, pero dificulta su reducibilidad, sin embargo, el Cu ha demostrado que disminuye la temperatura de reducción⁶, por ello, el objeto de este trabajo es la síntesis de nuevos catalizadores tipo M-Cu/Ca-SBA-15 (M: Ni o Co) para el reformado con vapor de ácido acético.

2. Experimental

El soporte utilizado para la síntesis de los catalizadores fue SBA-15, obtenido por el método hidrotérmico⁷ y posteriormente modificado incorporando Ca (10% p/p) mediante impregnación a humedad incipiente de acuerdo al procedimiento descrito en publicaciones anteriores⁸. Se prepararon catalizadores de Ni y Co (7% p/p) y catalizadores tipo M-Cu (M: Ni, Co; 2% p/p Cu) mediante el método de impregnación a humedad incipiente sobre el soporte modificado Ca-SBA-15 y posterior calcinación a 550°C durante 5h. Todos los catalizadores se caracterizaron por TGA, ICP-AES, DRX, H₂-TPR, TEM y adsorción de N₂.

Las reacciones de reformado con vapor fueron realizadas en un lecho fijo en una unidad Microactivity-Pro (PID Eng&Tech) a 600°C y presión atmosférica. Previo a la reacción, los catalizadores se redujeron en

corriente de H₂ acorde a los resultados obtenidos en el análisis H₂-TPR. Las condiciones de reacción fueron las siguientes: GHSV ~ 11000 h⁻¹; WHSV=30,1 h⁻¹, relación molar H₂O/C= 2.

3. Resultados y discusión

Todos los catalizadores sintetizados presentaron propiedades texturales similares: S_{BET} del orden de 270 m²/g y un diámetro de poro en torno a 6,3 nm. En DRX no se observaron picos de difracción de Ni ni Co, lo que indica buena dispersión de estos metales, que se atribuye a la presencia de Ca en el soporte. Atendiendo a la temperatura de reducción, como se puede apreciar en el Figura 1, los catalizadores de Ni (perfiles c y d), requerían menores temperaturas de reducción en comparación a sus análogos de Co. Además, se obtuvieron menores temperaturas de reducción cuando se incluía Cu en catalizadores tanto de Ni como de Co.

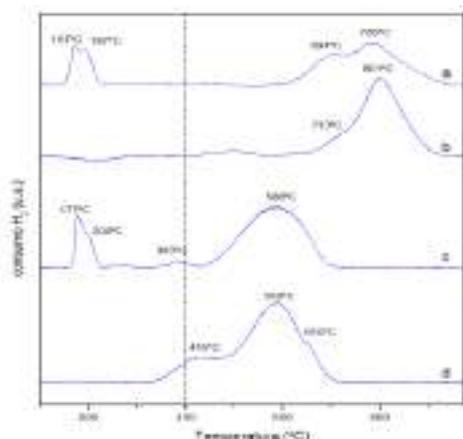


Figura 1. Perfiles H₂-TPR de los catalizadores (a) Co-Cu/Ca-SBA-15, b) Co/Ca-SBA15, c) Ni-Cu/Ca-SBA-15, d) Ni/Ca-SBA-15)

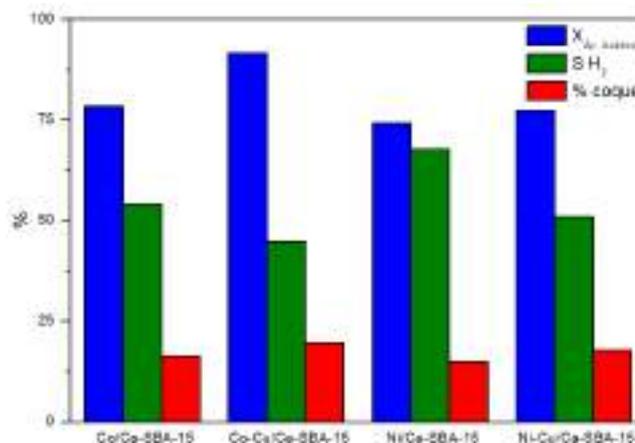


Figura 2. Resultados catalíticos de las reacciones de reformado de ácido acético con catalizadores de Co y Ni. Tiempo de reacción = 5h.

La Figura 2, muestra los resultados obtenidos para el reformado de ácido acético en función del catalizador empleado. En general, se obtuvieron mayores conversiones en los catalizadores de Co en comparación con los catalizadores de Ni. La incorporación de Cu a ambos catalizares desemboca en un aumento en la conversión menos acentuado en el caso de catalizadores de Ni) pero disminuye la selectividad hacia el hidrógeno y provoca un ligero aumento en el coque formado durante la reacción. Esto, se traduce en menores caudales molares de hidrógeno obtenidos.

4. Conclusiones

La adición de Cu permite disminuir la temperatura de reducción de los catalizadores. En el reformado de ácido acético, la adición de Cu provoca un ligero aumento de la conversión, pero también una disminución de la selectividad a hidrógeno. Del mismo modo, los catalizadores de Co dan lugar a mayores conversiones, pero menores selectividades a hidrógeno.

Referencias

1. S.A. Chattanathan, S. Adhikari, N. Abdoulmoumine, *Renew. Sust. Ener. Rev.* 16 (2012) 2366-2372.
2. K. Jacobson, K.C. Maheria, A.K. Dalai, *Renew. Sust. Ener. Rev.* 23 (2013) 91-106.
3. K.A. Resende, C.N. Avila-Neto, R.C. Rabelo-Neto, F.B. Noronha, C.E. Hori, *Renew. Ener.* 80 (2015) 166-176.
4. A. Remiro, B. Valle, L. Oar-Arteta, A. Aguayo, J. Bilbao, A.G. Gayubo, *Int. J. Hydrogen Ener.* 39 (2014) 6889-6898.
5. J. Remón, F. Broust, G. Volle, L. García, J. Arauzo, *Int. J. Hydrogen Ener.* 40 (2015) 5593-5608.
6. A. Carrero, J.A. Calles, A.J. Vizcaíno, *Chem. Eng. J.* 163 (2010) 395-402.
7. D. Zhao, J.Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. Fredrickson, B. Chmelka, G. Sutcky, *Science* 279 (1998) 548-552.
8. A.J. Vizcaíno, A. Carrero, J.A. Calles, *Catal. Today* 146 (2009) 63-70.

Conversión de biomasa con catalizadores basados en materiales de carbón

D. Petryn, F.Z. Azar, M.A. Lillo-Ródenas, M.C. Román-Martínez*

Departamento de Química Inorgánica e Instituto Universitario de Materiales. Universidad de Alicante. Alicante. España

*mroman@ua.es

1. Introducción

La biomasa está cobrando importancia como materia prima para obtener energía y productos químicos mediante procesos catalizados [1,2]. La forma más abundante de biomasa no comestible es la lignocelulosa, que constituye gran parte de los residuos agrícolas y está formada por lignina, celulosa y hemicelulosa. La proporción de estos componentes en la biomasa depende del tipo de planta y de la región en que se produce, y por tanto, cada biomasa puede dar lugar a una distribución de productos diferente. Este trabajo estudia la transformación de tres biomásas diferentes mediante hidrogenación hidrolítica, para lo que se requiere un catalizador bifuncional, con grupos ácidos y nanopartículas metálicas [3].

2. Experimental

Para la preparación del catalizador bifuncional se han depositado nanopartículas de Ru (1% en peso) sobre el carbón activado comercial SA-30 (MeadWestwaco Corporation), denominado SA, de acuerdo con el siguiente procedimiento [4]: el carbón se pone en contacto con disolución acuosa de RuCl_3 (10 mL/g), la mezcla se agita a T ambiente (14 h), se trata en ultrasonidos (3 h) y se agita de nuevo a 60 °C (10 h). El sólido se recupera por filtrado y se seca (110 °C, 24 h). Previo a su uso, el catalizador, denominado SA-1Ru, se reduce en H_2 (80 mL/min) a 250 °C, 4h. La caracterización se ha realizado mediante adsorción física de gases, DTP, XPS y TEM. Las condiciones de reacción son: 0.5 g de biomasa, 0.125 g de catalizador (SA o SA-1Ru), 25 mL de agua, 190 °C, 50 bar H_2 , 3 h. La conversión se calcula por variación de peso de la biomasa, y los productos obtenidos se determinan mediante HPLC. Las biomásas estudiadas son: bagazo de caña de azúcar (BC), procedente de Marruecos; cáscara de copoazú (CC) y hueso de acai (HA), ambos partes de frutos de Brasil. Previamente a su uso, las muestras de biomasa se trituraron en un molino de bolas.

3. Resultados y discusión

En la Tabla 1 se presentan los datos de caracterización de los catalizadores SA y SA-1Ru.

Tabla 1. Caracterización de los catalizadores.

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	$V_{\text{poro total}}$ (cm^3/g)	CO_2 ($\mu\text{mol}/\text{g}$)	CO ($\mu\text{mol}/\text{g}$)
SA	1460	1.4	580	3120
SA-1Ru	1410	1.3	670	4530

Estos datos muestran que la incorporación de partículas de Ru afecta ligeramente a las propiedades texturales y da lugar a un aumento de los grupos superficiales que contiene el carbón SA. Mediante TEM se ha determinado que las

nanopartículas de Ru tienen un tamaño medio próximo a 1 nm.

En la Tabla 2 se presentan los datos de conversión de las muestras de biomasa obtenidos en un experimento blanco y usando como catalizador las muestras SA y SA-1Ru. Estos datos muestran que la

conversión de las tres biomases en experimento blanco es muy elevada y no hay mejora considerable cuando se emplean los catalizadores.

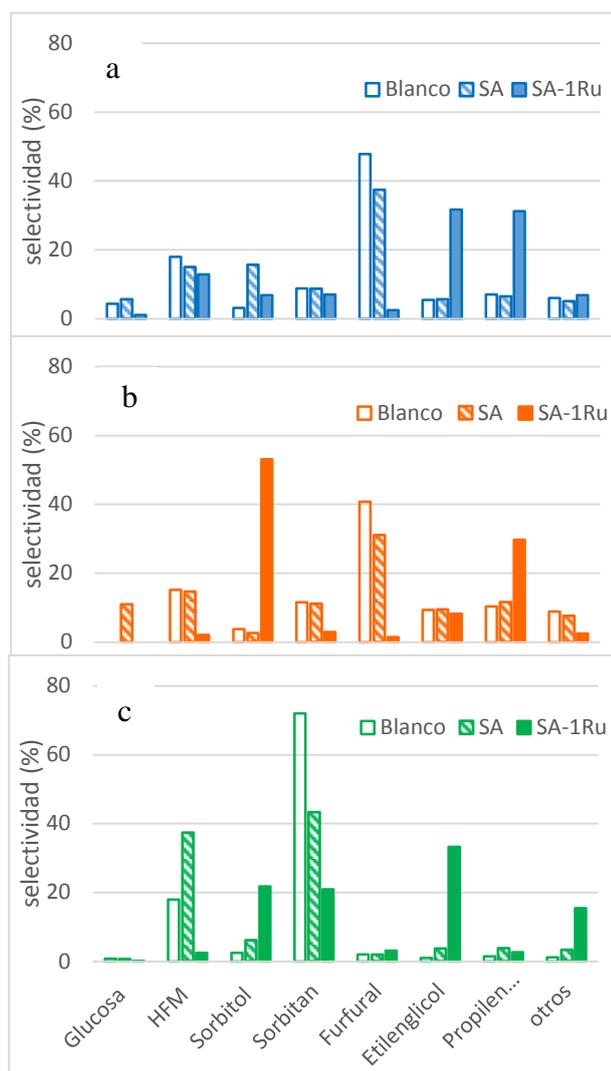
Tabla 2. Datos de conversión de biomasa

Catalizador	Conversión de biomasa (%)		
	BC	CC	HA
blanco	51	48	73
SA	49	46	64
SA-1Ru	50	51	72

La presencia del catalizador tiene, sin embargo, un efecto muy importante en la selectividad del proceso, como se muestra en los datos de la Figura 1.

Se observa que las tres biomases dan productos distintos en el experimento blanco: BC y CC dan principalmente furfural (48 y 41 % respectivamente), mientras que con HA se produce principalmente sorbitán (72%).

En ninguno de los tres casos se obtienen cantidades significativas de glucosa. Con el carbón SA como catalizador se observa un ligero cambio de selectividad y cuando se emplea el catalizador SA-1Ru se encuentra un importante cambio y la distribución de productos, de manera que a partir de CC se obtiene una elevada selectividad a sorbitol y a partir de BC y HA cabe destacar la formación de etilenglicol.



5617.

3. S. Van de Vyver, J. Geboers, ChemCatChem 3 (2011) 82-94.
4. M. Ran, Y. Liu, et al. Catal. Commun. 27 (2012) 69-72.

Figura 1. Selectividad en la hidrogenación hidrolítica de las biomases: a) BC, b) CC y c) HA, en experimento blanco, con el carbón SA y con la muestra SA-1Ru.

Agradecimientos: Los autores agradecen la financiación a MINECO (CTQ2015-66080-R), Generalitat Valenciana/Feder (PROMETEOII/2014/010) y UA (VIGROB-136 proyecto 01/16 Cooperación Universitaria al Desarrollo).

The Fe:NiOOH Co-catalyst for O₂ Generation: Electronic Structure and Band Offset with the BiVO₄ Visible Light Active Photocatalyst

J. C. Conesa*

Inst. de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Madrid, Spain

**Principal author: jconesa@icp.csic.es*

1. Introduction

The layered compound NiOOH, especially if Fe-doped, is a very good O₂ evolution catalyst for photo/electrocatalytic water splitting¹. It is however not well understood, as its protons are disordered and its electronic structure is not well clarified; different DFT studies on it at the GGA+U theory level^{2,3} assume different locations of the OH groups at the two sides of the layers, and don't test more than one location of the Fe active site. Here I present work in which the electronic structure of the bulk system, Fe-doped or not, is modelled with an advanced hybrid DFT method⁴; band alignment between NiOOH and BiVO₄, a visible light active photo-catalyst, is then studied with a periodic slab model.

2. Methods

Different stacking models of the NiOOH layers, of types 2H, 3H or that reported in ref. 3, were studied, having always equal number of protons at each layer side. Calculations use periodic code VASP. Electronic structures of NiOOH lattices relaxed with a GGA+U+vdW functional were obtained with hybrid DFT method PBE0 α , which gives accurate bandgaps⁵ and uses an exchange fraction α equal to the inverse of the optical dielectric constant. In supercells of the structures giving lowest energies one Ni atom was substituted by Fe, a new relaxation was carried out and in the resulting configuration the electronic structure was computed with fixed geometry with the same PBE0 α method as in the undoped system.

Models made of periodic slabs joining nonpolar (0001) and (100) surfaces of 3R-NiOOH and BiVO₄ were used to compute the band alignment at their interface using a hybrid functional-based method in which electrostatic potential serves as energy reference⁶.

3. Results and discussion

After relaxation all Ni ions appear with distorted octahedral coordination, with 2 longer Ni-O bonds in *trans* position. Ni³⁺ ions (low spin) show ferromagnetic order, the antiferromagnetic one having slightly higher energy. Several stackings considered give nearly identical lowest energies, even if they differ in Ni coordinations, which have different O:(OH) number ratios; this explains the high disorder experimentally found. Varying bandgaps (in the 0.95-1.45 eV range; larger than with the GGA+U DFT method, but agreeing with some experimental spectra⁷) are obtained for them; see Fig. 1 for a 3R-type stacking having a 1.28 eV bandgap. DOS data (see e.g. Fig. 2a) show that the gap edges are formed by Ni 3d (e_g) states.

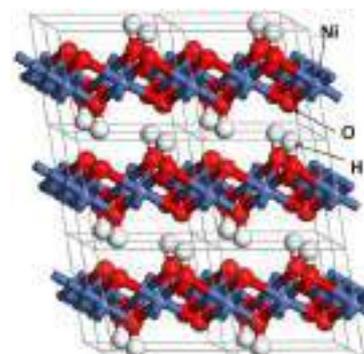


Figure 1- 3R-type NiOOH structure

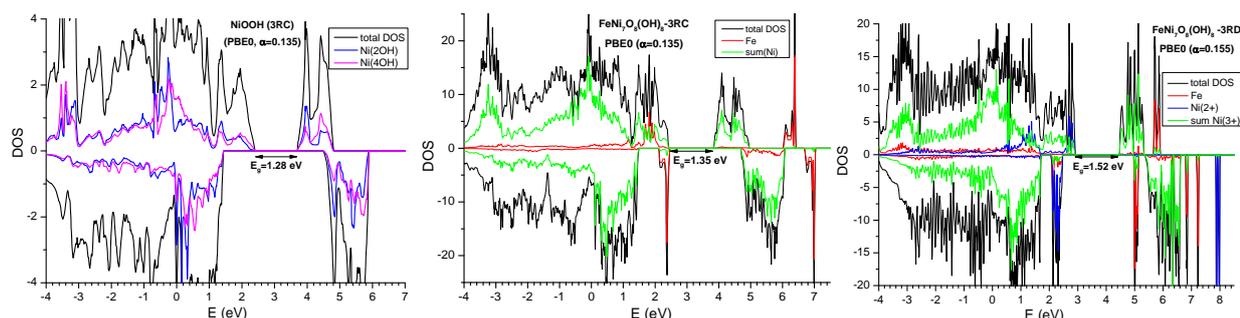
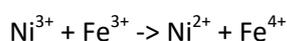


Fig. 2. DOS curves given by PBE0 α functional for a) NiOOH configuration with lowest energy (stacking 3R); b) Fe-doped NiOOH (with Fe as Fe³⁺, coordinated to 4 OH groups); c) Fe-doped NiOOH in which electron transfer producing Fe⁴⁺ and Ni²⁺ has occurred.

Substitution of Ni by Fe may give Fe³⁺, with valence band edge made by its filled 3d states (Fig. 2b), but in some cases leads to electron transfer:



explaining some EXAFS observations⁸ of Fe⁴⁺. DOS curves (Fig. 2c) show then Ni 3d states at the valence band edge. Jump of protons from O atoms of the Fe coordination sphere to other O atoms around Ni can then be observed. Both effects imply an easy mobility of electrons and protons, in agreement with the conductivity increase observed upon Fe doping¹.

The study of band alignment at the NiOOH/BiVO₄ interface (Fig. 3) shows that the valence band of the latter is located at a slightly lower energy than that of the former.

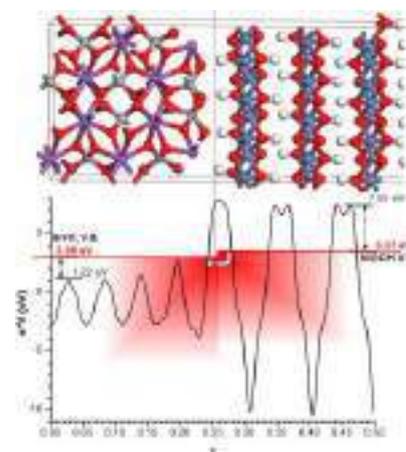


Fig. 3- Alignment of valence bands between BiVO₄ and NiOOH

4. Conclusions

DFT results justify the disordered character of NiOOH and predict for it a gap somewhat above 1 eV. Insertion of Fe gives a similar gap but facilitates H⁺ and e⁻ transfer in the bulk, explaining its good electrocatalytic activity. The NiOOH/BiVO₄ band alignment study shows that holes photogenerated at BiVO₄ can migrate easily to NiOOH to drive the photo-induced oxidation of water to give O₂.

Acknowledgements

Funding from projects BOOSTER and SEHTOP (Plan Estatal de I+D) and programme MADRID-PV (of Comunidad de Madrid) as well as computing time provided at computers *altamira* and *trueno* (of Red Española de Supercomputación and CSIC, respectively) are acknowledged.

References

1. L. Trotochaud, S. L. Young, J. K. Ranney, S. W. Boettcher, J. Am. Chem. Soc. 136 (2014) 6744.
2. Y. F. Li, A. Selloni, ACS Catalysis 4 (2014) 1148; A. Van der Ven *et al.* J. Electrochem. Soc. 2006, 153, A210.
3. M. Casas-Cabanas, J. Canales-Vázquez, J. Rodríguez-Carvajal, M. R. Palacín, J. Am. Chem. Soc. 129 (2007) 5840.
4. J. C. Conesa, J. Phys. Chem. C 120 (2016) 18999.
5. E. Menéndez-Proupin, P. Palacios, P. Wahnón, J. C. Conesa, Phys. Rev. B 90 (2014) 045207 and references therein.
6. J.C. Conesa, J. Phys. Chem. C 116 (2012) 18884
7. A. J. Varkey, A. F. Fort, Thin Solid Films 235 (1993) 47.
8. M. Balasubramanian, C. A. Melendres, S. Mini, J Phys. Chem. B 104 (2000) 4300.

ACTIVIDAD Y REGENERABILIDAD DE CATALIZADORES DE Ni-Cu-CeO₂ PARA REFORMADO DE ETANOL CON VAPOR

K. C. Pájaro,^{a,b} A. Martínez-Arias,^a A. L. Barbosa,^b V. Cortés Corberán^{a,*}

^a Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP), CSIC, Madrid, España

^b LICATUC, Universidad de Cartagena, Cartagena de Indias, Colombia.

* vcortes@icp.csic.es

1. Introducción

El uso del etanol es muy atractivo para la producción de hidrógeno a partir de materias renovables, ya que puede producirse a partir de varias fuentes de biomasa, tiene alto contenido en hidrógeno (H/C = 3), y es fácil de transportar y almacenar. Su reformado con vapor (SRE) es el proceso que genera el mayor rendimiento de H₂ por molécula de etanol¹, y es catalizado por metales nobles y de transición. Entre estos últimos, el níquel se ha investigado ampliamente para SRE, por su bajo coste y su capacidad de ruptura de enlaces C-C, pero, es más propenso a desactivación por coque, lo que ha impulsado el uso de diferentes soportes y otros metales en composiciones bimetalicas, como estrategias para reducir esa desactivación en reacciones de reformado². La adición de Cu al Ni soportado en soportes inertes (SiO₂) disminuye la formación de coque aumentando su estabilidad³. Sin embargo no se ha estudiado su efecto con soportes reducibles, como el CeO₂.

El objetivo de este trabajo es investigar el efecto de la incorporación de Cu en la actividad y estabilidad catalíticas de catalizadores de Ni-CeO₂ para el SRE, y su regenerabilidad tras su desactivación, estudiando el efecto de la razón Ni/Cu y la actividad del catalizador Cu-CeO₂ a efectos comparativos.

2. Experimental

Los catalizadores de NiCu-CeO₂ se sintetizaron por coprecipitación en microemulsiones inversas⁴, variando la razón molar Ni_xCu_{4-x}Ce₆ (x = 0-4), y manteniendo constante el contenido de CeO₂. Esta proporción se eligió porque estudios previos mostraron que Ni₄Ce₆ es la composición de estabilidad óptima en este tipo de catalizadores con níquel⁵. Los catalizadores se caracterizaron mediante adsorción de N₂, XRD yTPR. Su actividad se evaluó en un reactor continuo de lecho fijo, con una mezcla etanol (EtOH)/agua/helio con razón molar de 2,9/17,3/79,8 y W/F = 0,12 g_{cat} .h/g EtOH. La estabilidad de la actividad catalítica, se estudió a 500 °C durante 18 h para cada catalizador fresco pretratado con 100ml/min de 10% O₂/He a 650 °C durante 1 h. Tras este primer ensayo, las muestras desactivadas se regeneraron in situ usando el mismo pretratamiento, y se repitió el ensayo de estabilidad catalítica. Reactivos y productos se cuantificaron por cromatografía de gases (CG) utilizando dos columnas empaquetadas (tamiz molecular y Porapak QS) y un detector de conductividad térmica (TCD).

3. Resultados y discusión

Los difractogramas de rayos X mostraron solo las reflexiones de la fase cúbica de CeO₂. La sustitución del Ni por Cu, o la incorporación del Cu al CeO₂ aumentaron el parámetro de red del óxido, lo que indica una

reducción parcial del cerio. Las áreas BET de los bimetálicos NiCu fueron superiores a las de Ni_4Ce_6 y Cu_4Ce_6 . Todos los catalizadores con Ni mostraron una conversión inicial casi total, siendo el Cu_4Ce_6 mucho menos activo. Pero, a diferencia de lo reportado para otros sistemas Ni-Cu, los bimetálicos con Cu se desactivaron más rápidamente que el Ni_4Ce_6 , que solo perdió un 12.5% de conversión en 18 horas (fig. 1).

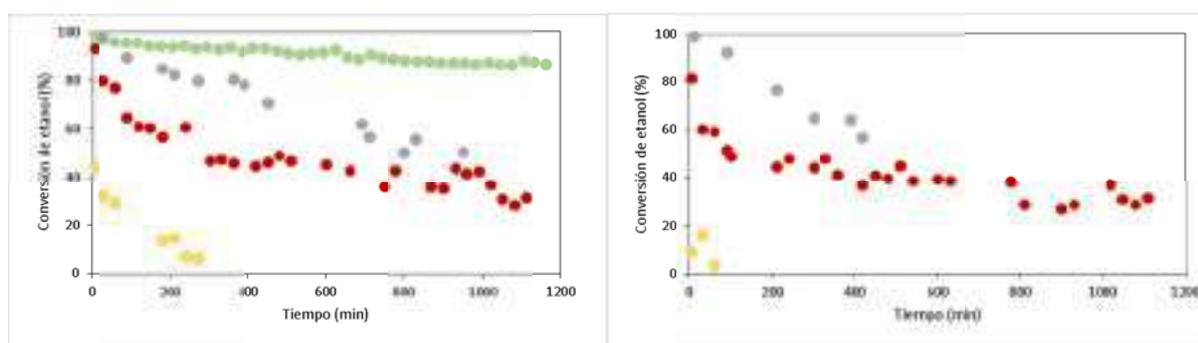


Figura 1. Estabilidad catalítica a 500°C de catalizadores NiCuCe frescos (iz.) y regenerados (der.): Ni_4Ce_6 (verde), $\text{Ni}_3\text{Cu}_1\text{Ce}_6$ (rojo), $\text{Ni}_2\text{Cu}_2\text{Ce}_6$ (gris), Cu_4Ce_6 (amarillo).

Tras el tratamiento de regeneración, los catalizadores con Cu no recuperan su actividad inicial y tienden a desactivarse de forma similar a sus muestras frescas. El peor comportamiento se observó en el monometálico Cu_4Ce_6 , con actividad inicial muy baja y desactivación rápida y total. No se halló una relación directa entre contenido de Cu y estabilidad, ya que el más estable ($\text{Cu}_2\text{Ni}_2\text{Ce}_6$) contiene más Cu. Los perfiles de TPR mostraron que la adición de Cu desplaza los picos de reducción del Ni a temperaturas inferiores, tanto más cuanto mayor es el contenido en Cu, lo que implica una mayor interacción entre Ni y Cu en el $\text{Cu}_2\text{Ni}_2\text{Ce}_6$. A su vez esto indicaría que esta interacción intermetálica es más importante a altos contenidos de Cu que su interacción con el soporte CeO_2 , lo que podría explicar su mayor estabilidad.

4. Conclusiones

A diferencia de los catalizadores preparados por impregnación de soportes inertes, la incorporación de Cu por sustitución del Ni en catalizadores Ni-CeO₂ preparados por microemulsiones inversas perjudica su estabilidad para producción de hidrógeno por reformado de etanol con vapor. La naturaleza reactiva o inerte del soporte y su interacción con el metal influye sobre el efecto de la adición de Cu en los catalizadores Cu-Ni, probablemente debido a la diferente interacción metal-soporte. La estabilidad de los catalizadores de Cu y Ni dependerá principalmente de las cantidades de ambos metales, y de su mutua interacción, lo que depende, a su vez, del método de preparación.

Referencias

1. J. Llorca, V. Cortés Corberán, N. J. Divins, R. Olivera Fraile, E. Taboada, en L. M. Gandia et al (Ed.), "Renewable Hydrogen Technologies: Production, Purification, Storage, Applications and Safety", Elsevier Sci. & Technol. (2013) pp. 135-169.
2. Y. C. Sharma, A. Kumar, R. Prasad, S. N. Upadhyay. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 14 (2017) 89-103
3. L. Chen, S.D. Lin. *Applied Catal. B: Environmental*, 106 (2011) 639-649
4. S. Eriksson, U. Nylén, S. Rojas, M. Boutonnet. *Applied Catal. A: General*. 265 (2004) 207–219.
5. C. L. Bolívar-Díaz, I. Carbajal, A. Martínez-Arias, V. Cortés Corberán, *Actas SECAT 2015*, Barcelona (España), oral O8.2

Efecto del soporte en la actividad y estabilidad de catalizadores de níquel para el reformado de etanol con vapor

K. Aribi,^{a,b} K.C. Pájaro,^{b,c} M. Ghelamallah,^a A. Martínez-Arias,^b V. Cortés Corberán^{b,*}

^a Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad de Mascara, Mascara, Argelia

^b Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP), CSIC, Madrid, España

^c LICATUC, Universidad de Cartagena, Cartagena de Indias, Colombia

* vcortes@icp.csic.es

1. Introducción

EL hidrógeno es considerado un vector energético alternativo a los combustibles fósiles. Pero para que uso implique una reducción de los gases de efecto invernadero debe obtenerse de fuentes renovables, como la biomasa. El etanol (EtOH) puede producirse a partir de una amplia gama de recursos de la biomasa mediante procesos biológicos. Su reformado catalítico con vapor (ESR) ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2$; $\Delta H_r = 173.4 \text{ kJ/mol}$ a 300 K) es la vía para produce el máximo rendimiento de hidrógeno por mol de etanol¹. Entre los numerosos sistemas catalíticos activos para ESR, los basados en metales de transición, y en Ni en particular, tienen la ventaja de su bajo coste, pero precisan potenciar su actividad para que sea comparable a las de los metales nobles, y su principales inconvenientes son su desactivación por depósitos carbonosos y sinterización a altas temperaturas. Esto ha impulsado la investigación de soportes cuyas propiedades de almacenamiento y movilidad de oxígeno² (CeO_2 , ZrO_2) inhiban o reduzcan la formación de coque, o cuya interacción con el Ni aumente su dispersión³ (La_2O_3) para reducir sinterización.

En este trabajo se ha investigado el efecto del uso de estos tres óxidos simples y sus combinaciones (La-Zr y Ce-Zr) como soportes de catalizadores de Ni en su actividad, estabilidad y regenerabilidad para ESR.

2. Experimental

Los soportes, óxidos simples de Ce, Zr y La y mixtos equimolares de Zr-Ce y La-Zr, se prepararon por el método sol-gel con ácido cítrico a partir de los respectivos nitratos⁴, con calcinación final a 500 °C (5 h). El Ni (5% peso) se depositó por impregnación asistida con EDTA⁵, seguido de secado a 100 °C por la noche y calcinación a 550 °C (5 h). El área superficial (S_{BET}) se midió por análisis de las isoterms de adsorción de N_2 at -196 °C en un equipo Micromeritics ASAP 2010. Los difractogramas de rayos x (XRD) se obtuvieron en un difractómetro Seifert XRD 3000P con radiación $\text{Cu K}\alpha$ filtrada con Ni, operando a 40 kV y 40 mA. La actividad para ESR se midió en un reactor continuo de lecho fijo entre 500 y 650 °C con mezcla reactiva EtOH/ H_2O /He con razón molar 1/6/33 y W/F: 0.12 g cat-h/g EtOH. Los catalizadores se preactivaron en corriente de 10% O_2 en He a 650°C (1 h). Reactivos y productos se cuantificaron por CG usando dos columnas (Porapak Q y tamiz molecular). Tras su desactivación, los catalizadores se regeneraron in situ mediante el mismo pretratamiento oxidativo y se estudió su estabilidad a 500 °C. La conversión de EtOH y los rendimientos a productos carbonados se calcularon en base a átomos-gr de C. El rendimiento a H_2 se calculó asignando el 100% a la cantidad estequiométrica de ESR (6 mol H_2 /mol EtOH). Los ensayos TPO de las muestras usadas se obtuvieron en flujo de aire desde temperatura ambiente a 900 °C con una rampa de 20°C/min. Los catalizadores y soportes se designan por sus elementos componentes excepto O.

3. Resultados y discusión

Las S_{BET} de los soportes que contienen Ce fueron de unos 24-25 m^2/g , mayores que los que contienen La (12-16 m^2/g). La incorporación de Ni las disminuyó en los soportes de La y Ce-Zr, pero no la modificó en el de La-Zr y la aumentó para el de Ce. Los XRD de los dos soportes con Ce mostraron sólo la fase cúbica del CeO_2 ; el de Zr, mezcla de las fases monoclinica y tetragonal de ZrO_2 ; el de La, la fase oxicarbonato La_2CO_5 ; y el de LaZr, una difracción ancha asignable al zirconato de lantano poco cristalino. La incorporación del Ni causó la aparición de las reflexiones poco intensas de la fase Ni metal en los catalizadores NiCe, NiCeZr y NiZr (donde la fase ZrO_2 pasó a tetragonal), y de la fase $LaNiO_3$ en los NiLa y NiLaZr. Todos los catalizadores frescos (excepto NiZr) mostraron alta actividad inicial a 500°C (Fig.1, iz.) pero se desactivaron rápidamente, pues su conversión no aumentó al aumentar la temperatura de reacción. Su reactivación oxidativa permitió recuperar la actividad inicial, e incluso superarla en el NiZr, pero todos sufrieron de nuevo una rápida desactivación isoterma a 500 °C en 2 h (Fig.1 der.). El más estable fue el NiLa, cuyo perfil TPO presenta menor pérdida de peso (coque depositado) en el intervalo 250-500 °C que los otros catalizadores, los cuales sufren también sinterización significativa del Ni. En el NiLa no se observa tras su uso la fase Ni metal, sino la $LaNiO_3$, lo que indica que la interacción con el La induce mejor dispersión del Ni. Ambos factores (menor formación de coque y dispersión del Ni a escala atómica) explican su mayor resistencia a la desactivación.

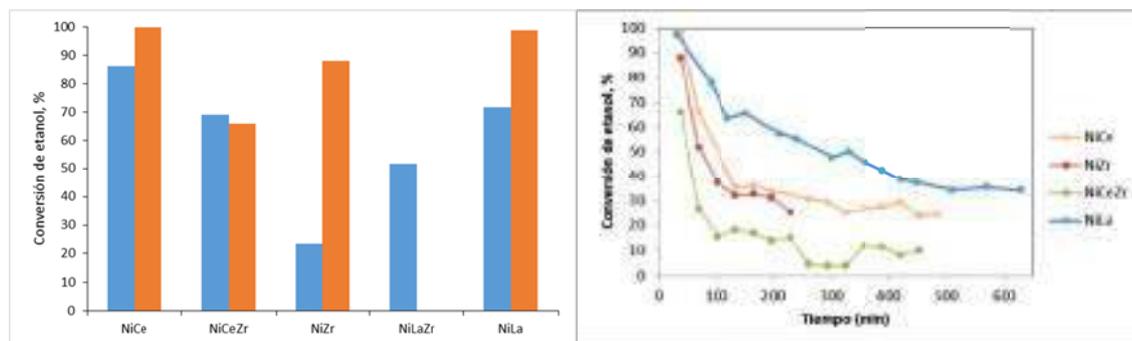


Figura 1. Conversión inicial de EtOH a 500°C sobre catalizadores frescos (azul) y regenerados tras su uso (naranja). (izq.) y evolución de la conversión de EtOH sobre muestras regeneradas con el tiempo de reacción

4. Conclusiones

La naturaleza del soporte óxido y su interacción con el níquel determinan no sólo su actividad inicial sino su estabilidad con el tiempo de reacción, y su regenerabilidad por vía oxidativa. No se ha encontrado ningún efecto sinérgico mediante el empleo de soportes mixtos, comparando lo con el efecto de los soportes óxidos monocomponentes correspondientes.

Referencias

1. J. Llorca, V. Cortés Corberán, N. J. Divins, R. Olivera Fraile, E. Taboada, en L. Gandia et al. (Eds.) "Renewable Hydrogen Technologies: Production, Purification, Storage, Applications and Safety", Elsevier Sci. & Technol. (2013) pp. 135-169.
2. J. Llorca, N. Homs, J. Sales, P. Ramírez de la Piscina. J. Catal. 209 (2002) 306-317.
3. A. Iriondo, V.L. Barrio, M. El Doukkalia, J.F. Cambra, M.B. Güemez, J. Requies, P.L. Arias, M.C. Sánchez-Sánchez, R. Navarro, J.L.G. Fierro. Int. J. Hydrogen Energy 37 (2012) 2028-2036.
4. W. Joe, H. J. Lee, U. G. Hong, Y. S. Ahn, C. J. Song, B. J. Kwon, I. K. Song, J. Ind. Eng. Chem. 18 (2012) 1018-1022.
5. Y. Bang, S. Park, S. J. Han, J. Yoo, J. H. Song, J. H. Choi, K. H. Kang, I. K. Song. Applied Catal. B: Environ. 180 (2016) 179-188.

Influence of catalyst in combustion of vineyard pruning wastes in a conical spouted bed combustor

M.J. San José*, S. Alvarez, R. Lopez

Universidad del País Vasco, UPV/EHU, Departamento de Ingeniería Química. Apto 644. 48080 Bilbao

*Corresponding author: mariajose.sanjose@ehu.es

1. Introduction

Global energy demand is increasing worldwide and this energy is obtained mainly by fossil fuels, which means negative environmental impact. This fact implies the need to search for energy alternatives such as renewable energy resources, to preserve natural resources as well as to prevent global pollution by reducing greenhouse gases. Biomass, in its different sources, is one the most important renewable energy source currently. Spain is the country with the largest extension of cultivated land of vineyard in the world, with 947000 Ha representing 13 % of the world's surface in 2013¹. Vineyard pruning generates over one ton of biomass wastes per hectare² suitable for energy valorization.

Exploitation of biomass wastes as renewable energy sources by spouted beds technology may be a sustainable alternative. This technology has been proven to perform suitably with catalyst beds¹ and it has been previously successfully applied for thermal treatment of biomass wastes by combustion⁴⁻⁷.

A conical spouted bed combustor of environmental efficient has been applied for thermal exploitation of vine shoots waste by catalytic combustion, in this paper. In order to achieve this objective, system behavior has been analyzed and the minimum gas velocity necessary to achieve combustion of beds of vineyard waste has been determined. Combustion of beds consisting of vine shoots waste has been carried out without any inert material with and without catalyst and the influence of the catalyst on minimum combustion temperature has been calculated.

2. Experimental

The experimental unit designed at pilot plant scale basically consists of a blower, an electric resistance for preheating the air, a solid feeding system, thermocouples and two high efficiency cyclones.

The reactor utilized, Figure 2, has a cone angle, $\gamma = 36^\circ$, and is made of AISI-310S heat-resistant stainless steel, thermally insulated. The catalyst used is commercial Pd supported on Al_2O_3 . Biomass wastes studied, Figure 1, have been vine shoots of density $\rho_s = 540 \text{ kg/m}^3$ of moisture content of 25 wt% (dry basis) of different particle diameters.

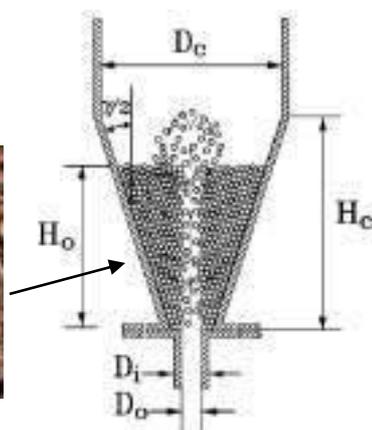


Figure 1. Vine shoots wastes

Figure 2. Spouted bed regime in combustor of conical geometry

3. Results and discussion

The air flow rate necessary to achieve the cyclic movement of particles characteristic of spouted bed regime for thermal catalytic exploitation of vine shoots in the conical spouted bed combustor has been determined based on pressure drop fluctuations obtained by increasing gas velocity from 0 to a maximum value at which spout and annular zones of the bed are no longer differentiated⁸.

Combustion has been performed in the temperature up to 550 °C, in spouting bed regime. In order to preheat the combustor, air flow is heated by an electric resistance and once the temperature is reached the vine shoots and catalyst are fed. The use of catalyst gives way to lower minimum combustion temperatures. Gases concentrations (CO₂, CO (% volume)) measured by Testo 350 gas analyzer during combustion process³⁻⁵ have been compared with and without catalyst. Minimum temperature to carry out combustion is lower with the Pd/Al₂O₃ catalyst than without it.

4. Conclusions

The applicability of a conical spouted bed combustor for catalytic thermal exploitation of vineyard pruning wastes has been verified in the spouted bed regime.

The catalytic combustion takes place at lower minimum combustion temperatures than without catalyst. The good behavior of a conical spouted bed combustor for thermal exploitation of vine shoots has been proven.

Acknowledgements

This work was carried out with financial support of the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (Project CTQ2014-59312-P) and co-funded by the European Union through ERDF funds.

References

1. World Energy Council 2013, World Energy Scenarios: Composing energy futures to 2050.
2. Wine Institute, World Vineyard Acreage by Country, Trade Data and Analysis 2011-2014.
3. M.J. San José, S. Alvarez, A. Morales, L.B. López, A. Ortiz de Salazar, *Catal. Today*, 147 (2009) 162.
4. M.J. San José, S. Alvarez, A. Ortiz de Salazar, M. Olazar, J. Bilbao, in: *Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion*, Bridgwater, A.V., Boocock, D.G.B., Eds. Newbury Berks, UK: CPL press. 1 (2006) 228.
5. M.J. San José, S. Alvarez, I. García, F.J. Peñas, *Fuel*, 110(1) (2013) 178.
6. M.J. San José, S. Alvarez, F.J. Peñas, I. García, *Chem. Eng. J.* 238(15) (2014) 227
7. M.J. San José, S. Alvarez, I. García, F.J. Peñas, *Chem. Eng. Res. Des.*, 92 (2014) 672.
8. M.J. San José, S. Alvarez, *Chem. Eng. Technol.*, 38(4) (2015) 709.

Reformado de metano y disociación de CO₂ utilizando perovskitas La_{1-x}Sr_xFeO₃

Daniel Sastre^a, David P. Serrano^{a,b}, Patricia Pizarro^{a,b}, Juan M. Coronado^{a,*}

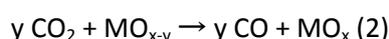
^a Unidad de Procesos Termoquímicos, Instituto IMDEA Energía, Madrid, España

^b Grupo de Ingeniería Química y Medioambiental, Universidad Rey Juan Carlos, Madrid, España

*Juan M. Coronado: juanmanuel.coronado@imdea.org

1. Introducción

El reformado catalítico de metano es uno de los procesos más comunes para la producción de gas de síntesis, producto de gran interés para la posterior obtención de hidrocarburos líquidos mediante el proceso de Fischer-Tropsch. Sin embargo, esta ruta presenta ciertas limitaciones debido a su baja selectividad a CO y a la formación de depósitos de coque, y además requiere una alta cantidad de energía para llevarse a cabo. Una alternativa a este sistema de producción de gas de síntesis, y que también contribuye a la valorización de CO₂, consiste en el uso de materiales con capacidad de intercambiar oxígeno en ciclos químicos redox (denominado *Chemical Looping Reforming*) para producir CO y H₂ a través del reformado de metano y la subsiguiente disociación de CO₂ y/o H₂O, durante la etapa de oxidación¹. Las reacciones que se llevan a cabo en este proceso son las siguientes:



donde MO_x generalmente es un óxido metálico. La inyección de metano en la primera etapa genera una atmósfera reductora en la que el material libera oxígeno de su estructura (1), mientras que en la segunda etapa el sólido interactúa con el CO₂ para recuperar su estado inicial (2). Esta ruta se puede modificar para ajustar la relación CO/H₂ que se produce y reducir la posible formación de coque sobre los centros activos del material debida a la reacción de Boudouard, y así permitir largos periodos de operación. Los materiales utilizados para este proceso deben poseer alta estabilidad térmica, resistencia a la formación de coque y buena capacidad redox. Se han probado una amplia variedad de tipos de óxidos para este proceso, entre los cuales destacan los basados en Ni por sus altas eficiencias². Otros materiales que también han sido propuestos son los óxidos mixtos con estructura de perovskita, ABO₃³. En este trabajo se estudian perovskitas con composición La_{1-x}Sr_xFeO₃.

2. Experimental

Las perovskitas LSF han sido sintetizadas por el método de Pechini y su caracterización se ha realizado mediante análisis elemental (ICP-OES), difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica (SEM y TEM). La capacidad redox fue evaluada por análisis termogravimétrico (TGA) en etapas de reducción de 1100 °C en Ar y oxidación en aire a temperaturas entre 600 y 800 °C. Por otra parte, las reacciones de reformado de metano y disociación de CO₂ se llevaron a cabo en un reactor tubular de lecho fijo con un espectrómetro de masas acoplado para analizar los gases de salida. En este caso, se realizaron ciclos en condiciones isoterma a 850 °C en los que la reducción tiene lugar en presencia de CH₄ al 5% en Ar y la oxidación con CO₂ al 5% en Ar.

3. Resultados y discusión

El método de Pechini es adecuado para la síntesis de las perovskitas LSF, tal y como se ha confirmado mediante análisis elemental y difracción de rayos X, observándose fases puras de los distintos óxidos. Se aprecia un desplazamiento de los picos en los difractogramas a medida que aumenta la cantidad de Sr, acorde a la variación desde la fase LaFeO_3 hasta SrFeO_3 . Los ensayos en termobalanza demuestran que estas perovskitas son capaces de liberar una gran cantidad de O_2 de su estructura. Además se ha comprobado que a mayor temperatura en la primera etapa, mayor rango de reducción se alcanza, mientras que a menor temperatura en la segunda etapa, las perovskitas se reoxidan mejor.

Dado que la inyección de CH_4 en la primera etapa disminuye la temperatura necesaria para reducir el material, los ensayos en el reactor tubular se han realizado en isoterma a $850\text{ }^\circ\text{C}$ variando únicamente los caudales entre CH_4 y CO_2 . Un ejemplo se muestra en la Figura 1. Los resultados de estos experimentos demuestran que estas perovskitas son adecuadas para este proceso ya que se obtienen buenas producciones de CO e H_2 , que se mantienen relativamente estables con los ciclos. El análisis de rayos X confirma la estabilidad de estas muestras sin mostrar segregación de fases tras las reacciones.

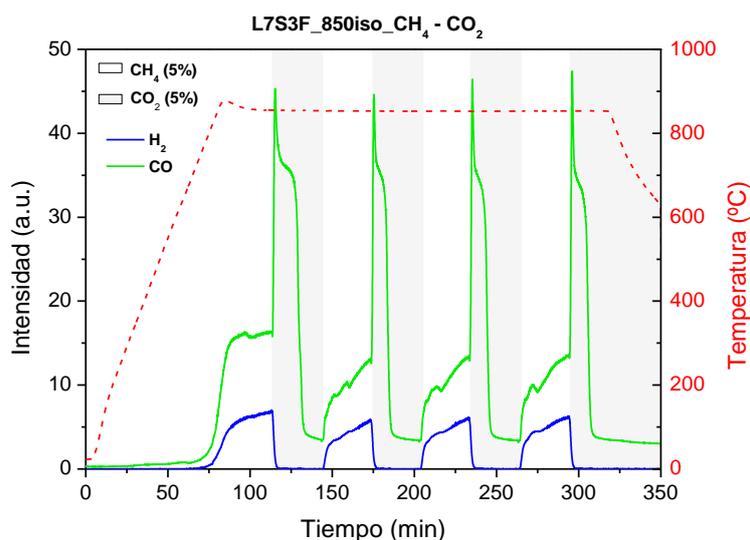


Figura 1. Ciclo redox de reformado de CH_4 y disociación de CO_2 con la perovskita $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ en isoterma a $850\text{ }^\circ\text{C}$.

4. Conclusiones

Las perovskitas con composición LSF son atractivas candidatas para la producción de gas de síntesis en ciclos redox de reformado de CH_4 y disociación de CO_2 . Los resultados de caracterización confirman su capacidad redox y estabilidad térmica, mientras que los ensayos en el reactor tubular muestran producciones elevadas de CO e H_2 .

5. Agradecimientos

Este trabajo ha recibido financiación del proyecto SOLARKITE de la “Fundación Ramón Areces”.

Referencias

1. X. E. Verykios, *Int. J. Hydrogen Energy*, 28 (2003), 1045–1063.
2. E. Ruckenstein and Y. H. Hu, *Appl. Catal. A Gen.*, 133 (1995), 149–161.
3. C. Batiot-Dupeyrat, G. A. S. Gallego, F. Mondragon, J. Barrault and J.M. Tatibouët, *Catal. Today* 107 (2005) 474–480.

Significant effects of the support materials for the catalytic oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural over ruthenium metallic nanoparticles

C. Ramirez-Barria^{a,b}, I. Rodríguez-Ramos^b, A. Guerrero-Ruiz^a

^aDpto. Química Inorgánica y Técnica, Facultad de Ciencias UNED, 28040 Madrid, Spain

^bInstituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain

1. Introduction

2,5-Furandicarboxylic acid (FDCA) is a chemical building block that can be derived from biomass. It can be used as alternative monomer to potentially replace terephthalic acid, which is the main reactant involved in the production of polyethylene terephthalate.¹ FDCA is usually obtained by catalytic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF). It should be remarked that in most of the reported reaction procedures a solved base additive (i.e. alkaline hydroxide) is required.² In this sense only few reports without addition of an homogeneous solved base have been reported.³⁻⁵ Due to the lack of economically attractive and stable heterogeneous catalyst systems, we propose the development of more efficient Ru based heterogeneous catalysts supported on different materials working under base-free conditions. In particular we investigate the effect of various support materials on the catalytic activity and selectivity of Ru nanoparticle catalysts in the base-free oxidation of 5-HMF in water to yield FDCA.

2. Experimental

4 wt% Ru supported catalysts were prepared by wetness impregnation using Ru(CO)₁₂ as metal precursor. Eight commercial supports: Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, Si-stabilized ZrO₂, La-stabilized ZrO₂, Nb₂O₅, high surface-graphite (HSAG₄₀₀) and activated carbon (AC) were comparatively studied. Additionally two lab prepared materials a nitrogen doped reduced graphene oxide (NrGO) and a reduced graphene oxide (rGO) were also evaluated. These synthesized graphenic materials, rGO and NrGO, were produced via thermal treatment of graphite oxide (GO), which GO was lab synthesized from natural graphite powder following a modification of the Brodie's method.⁶ rGO was prepared under pure N₂ flow while NrGO using a gas mixture of NH₃, H₂ and N₂ in the ratio (87/10/3). Materials were characterized by elemental analysis, nitrogen physisorption isotherms (BET), thermogravimetric analysis (TGA), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and point of zero charge (PZC). The catalysts were also characterized using XRD and TEM. The oxidation tests of 5-HMF to FDCA were performed out at 100°C and 10 bar of synthetic air in a batch reactor. In a typical run, the reaction mixture contained 50 mg of catalyst, 2 mmol of 5-HMF and 100 mL of water. Aliquots of the products were analyzed by HPLC. Previous to the reaction studies the catalyst materials were activated at 350°C for 2 h under flowing H₂.

3. Results and discussion

The majority of the Ru particles are below 4 nm in sizes (TEM observations), so all catalysts can be considered contain highly dispersed Ru nanoparticles. In Table 1 the main catalytic findings are reported. Under our experimental reaction conditions almost all carbonaceous supported catalysts provide 5-HMF conversion values close to 100% after 8 h under reaction. The highest 5-HMF conversion is achieved using

catalysts supported on graphenic materials and the corresponding selectivity to FDCA is close to 80%. Concerning the selectivity values to FDCA significant differences can be observed depending on support materials. Commercial oxidic supports are inferior in terms of conversion and FDCA selectivity compared with our graphenic materials. Furthermore Ru supported on carbonaceous/graphitic materials, HSAG₄₀₀ and AC, exhibits a decreased selectivity toward FDCA. It should be also remarked that the presence of nitrogen surface groups in the graphenic materials used as support (Ru/NrGO vs Ru/rGO) also affect FDCA selectivity values. Shortly Ru catalyst supported on NrGO produces in all the range of conversions higher FDCA selectivities when compared with Ru supported on rGO. These findings can be probably related with the basic properties of the surface nitrogen groups exposed at the NrGO support material. The nature of these nitrogen surface groups have been studied by XPS (in the in situ reduced catalysts) and their basic character by determining the zeta potential of both graphenic materials.

Table 1. Performance of Ru catalysts in the oxidation of 5-HMF at 100°C and 10 bar of air, reaction time 8 h.

Entry	Catalyst	Conversion (%)	Sel FDCA (%)	Sel FFCA (%)	Sel HMFCa (%)	Sel DFF (%)
1	Blank	1.6	0	0	0	100
2	NrGO	4.2	0	17	0	84
3	rGO	2.7	0	0	0	100
4	TiO ₂	6.8	0	41	0	59
5	Ru/NrGO	100	79	21	0	0
6	Ru/rGO	100	79	21	0	0
7	Ru/AC	99	52	45	0	2.8
8	Ru/HSAG	99	41	54	0	5.9
9	Ru/TiO ₂	50	43	8.0	30	19
10	Ru/Al ₂ O ₃	37	46	0	22	32
11	Ru/SiO ₂	35	9.5	15	33	25
12	Ru/ZrO ₂ -La	39	32	0	37	31
13	Ru/ZrO ₂ -Si	54	39	0	36	25
14	Ru/Nb ₂ O ₅	4.2	0	0	0	100

4. Conclusions

The results obtained suggest that the support strongly affects the mechanism of these reactions. The reported selectivity data cannot be explained as consequence of Ru particle sizes. Very probably we have revealed that in this reaction a bifunctional mechanism is taking place.

References

1. R.A. Sheldon, *Green Chem.* 2014, 16 (3), 950–963.
2. A. Rosatella, S. P. Simeonov, R. F. M. Frade, C. A. M. Afonso, *Green Chem.* 2011, 13 (4), 754.
3. Y.Y. Gorbanev, S. Kegnaes, A. Riisager, *Top. Catal.* 2011, 54 (16-18), 1318–1324.
4. X. Wan, C. Zhou, J. Chen, W. Deng, Q. Zhang, Y. Yang, Y. Wang, *ACS Catal.* 2014, 4 (7), 2175–2185
5. C. Zhou, W. Deng, X. Wan, Q. Zhang, Y. Yang, Y. Wang, *ChemCatChem* 2015, 7 (18), 2853–2863.
6. B. C. Brodie, *Philos. Trans. R. Soc. London* 1859, 149 (9), 249–259.

Deshidratación de xilosa a furfural sobre sistemas basados en magnesio y zirconio

A. Parejas*, J. Hidalgo-Carrillo, V. Montes, A. Marinas, J.M. Marinas, F.J. Urbano

*Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie,
14071-Córdoba*

**q12pabaa@uco.es*

1. Introducción

La biomasa constituye una alternativa renovable a los llamados combustibles fósiles, para la obtención de energía y productos químicos de interés. Existen diferentes productos químicos denominados moléculas plataforma ¹, que se pueden obtener a partir de la biomasa y que a su vez pueden emplearse como punto de partida para generar otros. Una de ellas es el furfural, que puede obtenerse por deshidratación de la xilosa. En el presente trabajo, se describe la síntesis de catalizadores basados en óxido de magnesio y zirconio para llevar a cabo la transformación de xilosa en furfural. Los citados sistemas presentan resistencia al agua, al tiempo que el zirconio puede aportar los centros ácidos (necesarios para la deshidratación de la xilosa) y el magnesio los básicos (con el fin de combinar un paso posterior de condensación aldólica y generar diésel).

2. Experimental

Se han sintetizado dos series de catalizadores consistentes en sistemas MgO-ZrO₂ con un contenido de 0, 25, 50, 75 y 100% molar en Mg (el resto a 100% es Zr), a partir de los precursores en forma de nitrato. La serie SG se ha obtenido por el procedimiento sol-gel, mientras que la serie ME se ha sintetizado por el método de microemulsión.

En el método de sol-gel, una vez preparada, la disolución precursora se adicionó mediante un perfusor a una disolución de NH₄OH a pH 10 y se dejó envejecer durante una noche, obteniéndose un precipitado. Luego se filtró, secó (120°C en estufa, 24h), calcinó (200°C, 6h, flujo de aire) y tamizó (0.149 µm).

Para el método de microemulsión, antes de realizar la síntesis, se llevó a cabo una serie de ensayos para conocer la estabilidad de la microemulsión (iso-octano/CTAB/butan-1-ol/fase acuosa). Posteriormente, se prepararon dos microemulsiones, la ME1 consistente en la fase acuosa de disolución precursora y la ME2 formada por una disolución de NH₄OH de pH 10. Se adicionó la ME1 sobre la ME2 mediante goteo y agitación constante. Se dejó envejecer y se lavó con una mezcla cloroformo/etanol (50/50) (v/v). El resto del procedimiento fue similar al descrito anteriormente en el método de sol-gel.

A los catalizadores se les realizó una caracterización de composición másica (EDX) y superficial (XPS), morfológica (TEM), textural (isotermas BET) y de comportamiento térmico (ATG).

La deshidratación de xilosa se llevó a cabo con todos los sólidos sintetizados utilizando sistemas bifásicos diferentes: agua/butan-1-ol y agua/tolueno. Como sistemas de reacción se emplearon un multi-reactor Carousel Reaction Station™ (hasta 12 viales, con un volumen de 12 mL/vial) y un autoclave de alta presión (Berghof, reacciones a 5 bar). Las reacciones se llevaron a cabo a 150°C. La relación en peso sustrato (xilosa)/catalizador en ambos casos fue la misma (2,5). El crudo de reacción bifásico se filtró y se separaron ambas fases. La fase acuosa se analizó mediante HPLC-DAD-IR y la fase orgánica mediante un GC-FID.

3. Resultados y discusión

Ambos métodos de síntesis condujeron a partículas de MgO y ZrO₂ con diferente morfología (TEM) así como una mayor proporción de magnesio que la esperada (EDX), aunque con un enriquecimiento superficial en Zr (XPS). En la serie ME, además, existe una presencia residual de surfactante —evidenciado por EDX y ATG— tanto mayor cuanto mayor es la proporción de ZrO₂ en las muestras. Las áreas BET de los sólidos se encuentran en el intervalo 31-239 m²/g, siendo mayores a medida que aumenta el contenido en zirconio.

En la reacción de deshidratación de la xilosa, el primer paso consistió en la optimización del dispositivo experimental y del sistema bifásico (disolvente orgánico). A partir de los resultados obtenidos se eligió el reactor a presión y el tolueno como segunda fase para llevar a cabo reacciones a diferentes tiempos de reacción (3,5 y 24h). Las conversiones fueron altas en todas las reacciones (aprox. 90%) y las mayores selectividades a furfural se obtuvieron cuando se empleó un catalizador con alto contenido en zirconio — para el ZrO₂ puro (serie SG), el rendimiento obtenido fue del 39.9% tras 24h de reacción. En la **Figura 1** se representa el rendimiento a furfural frente al porcentaje superficial en zirconio (XPS), observándose que el rendimiento crece exponencialmente con el contenido en zirconio. Asimismo, se observa que para los sólidos ricos en zirconio unos mayores tiempos de reacción se traducen en un mayor rendimiento a furfural, mientras que para los catalizadores ricos en magnesio ocurre lo contrario —los rendimientos a furfural van disminuyendo con el tiempo de reacción— evidenciando que, en este último caso, el furfural se transforma en otros productos conforme avanza el tiempo.

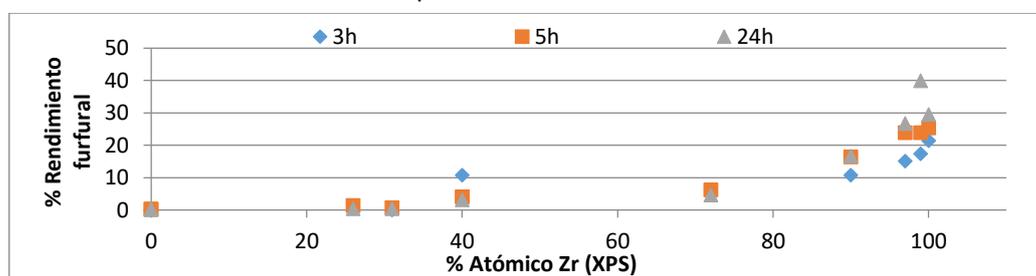


Figura 1. Variación del rendimiento a furfural con el contenido superficial en zirconio, determinado por XPS.

4. Conclusiones

Los sólidos mixtos sintetizados presentan un enriquecimiento superficial en ZrO₂, mientras que el contenido másico de éste es inferior al nominal, probablemente debido a que, al pH empleado (10), parte del ZrO₂ puede haberse re-disuelto. Los sistemas que presentaron un mayor rendimiento a furfural son los sólidos con un mayor contenido en ZrO₂. No obstante, la presencia de MgO puede ser importante con vistas a acoplar un paso posterior de condensación aldólica para la síntesis “one-pot” de diésel a partir de xilosa.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación de la Fundación Ramón Areces.

Referencias

1. J.J.Bozell, G.R. Petersen, *Green Chem.* 12 (2010) 539-554.

One-pot conversion of cellulose to levulinic acid combining heterogeneous and homogeneous acid catalysis

Diego Garcés*, Eva Díaz, Salvador Ordóñez^a

^a Department of Chemical and Environmental Engineering, Oviedo, Spain

*Corresponding author: garcesdiego@uniovi.es

1. Introduction

Lignocellulosic biomass has gained increasing interest as feedstock for the production of chemicals and liquid fuels^{1,2}. Lignocellulosic biomass is composed by cellulose (40-50%), hemicellulose (25-35%) and lignin (23-33%)³. Among these components, cellulose and hemicellulose can be transformed into monosaccharides, such as glucose or xylose, as well as dehydrated derivatives of these sugars (furfural and 5-hydroxymethylfurfural, levulinic acid). These last chemicals are considered as interesting entries for bio-refinery schemes based on catalytic processes^{4,5}. Among them, levulinic acid (LA) is recognized as a promising platform molecule to produce biochemical such as plasticisers, resins, herbicides, as well as biofuels⁶. For production of LA from glucose-based sugars, mineral acids (HCl, H₂SO₄, etc) and high temperatures were used traditionally but, in order to make easier the operation tasks and work in milder conditions, heterogeneous catalysts are preferable. Due to that, in this work the conversion of cellulose to levulinic acid combining homogeneous and heterogeneous catalysis has been studied.

2. Experimental

The reactions are carried out in a batch reactor, loaded with 175 mL of water with 3.33% of cellulose. The feasibility of this study is based into considering that acid homogeneous solutions (HCl) are active for cellulose depolymerisation, as well as for sugars dehydration, and, on the other hand, β -zeolite, used as heterogeneous catalyst, is active for sugars dehydration and is stable in acid. In the reported experiments 0.465 g of calcined zeolite and HCl concentrations between 0 and 400 ppm were used. The reactor was pressurized to 10 bar in nitrogen and the temperature varied from 393 to 413 K to evaluate the influence of temperature. Most experiments were performed for 24 hours although, in one of them, reaction time was increased until 120 hours to evaluate the effect of reaction time on the selectivities of reaction products. The evolution of reactants and products is followed by analyzing with an Agilent 1200 series HPLC.

3. Results and discussion

The conversion of cellulose increases from 19.9 to 45.5 % when HCl concentration raises from 0 to 400 ppm reaching a conversion of 31.4 %, in absence of zeolite, for an HCl concentration of 200 ppm. This means that the presence of zeolite does not play a role in the depolymerization process of cellulose since the conversion values in absence and presence of zeolite are similar. However, the effect of zeolite becomes remarkable when observing the increase of LA selectivity (10.23 to 37.16%) and the decrease of the selectivity of oligomers (70.09 to 27.41%) since the presence of zeolite facilitates the glucose-fructose isomerization step as key stage in the sugar dehydration process.

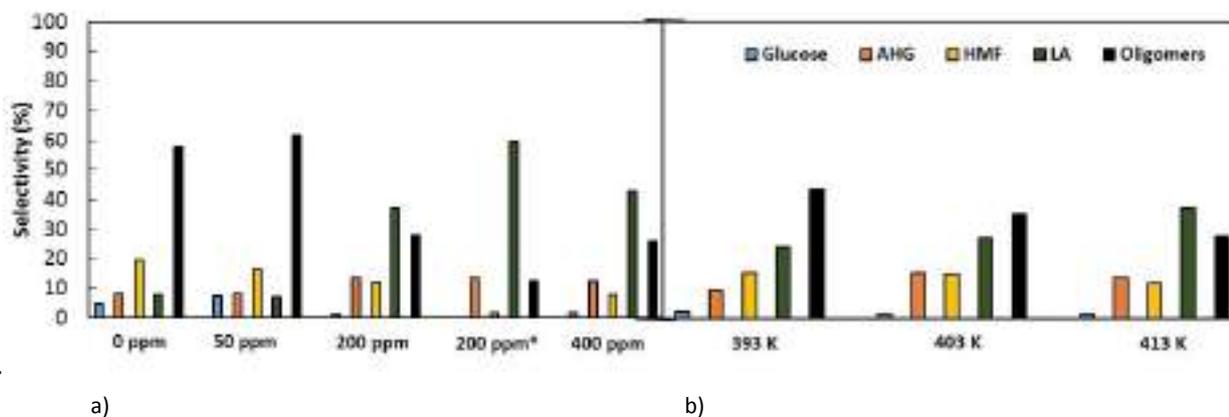


Figure 1. a) Selectivities of different reaction products at different HCl concentration at 413 K after 24 hours. b) Selectivities of different reaction products at different temperatures for a HCl concentration of 200 ppm.

Figure 1a shows the evolution of the selectivities of different products of reaction at 413 K for different HCl concentrations whereas Figure 1b shows the evolution of selectivities at different temperatures for an HCl concentration of 200 ppm. In the case of the selectivities of reaction products, selectivity of oligomers decreases when HCl concentration increases due to the presence of acid facilitates the cellulose hydrolysis to glucose favoring the formation of 5-HMF and levulinic acid in presence of zeolite. The presence of acid also makes that 5-HMF is rehydrated to levulinic acid and, for that, the selectivity of 5-HMF decreases whereas the selectivity of levulinic acid increases at higher acid concentrations. Time is another key factor. The increase of time reaction from 24 to 120 hours caused an increase in the selectivity of levulinic acid of 60% obtaining a cellulose conversion of 77 %, more than twice the conversion obtained at 24 hours. On the other hand, the increase of temperature facilitates the production of levulinic acid reducing the formation of oligomers, being this effect more remarkable at 413 K.

4. Conclusions

Acid concentration, reaction time and temperature have been the three main parameters analyzed in this work. The increase of HCl concentration allows obtaining higher values of selectivity to levulinic acid, platform molecule of interest, reducing the selectivities to other side products such as glucose oligomers and anhydroglucose as with the increase of temperature. Increasing the reaction time, cellulose conversion raises significantly being necessary to reach a compromise between reaction time and conversion.

Acknowledgements

This work was financed by the Asturian Local Government (Spain, project reference GRUPIN14-078). Diego Garcés thanks the Government of the Principality of Asturias for a Ph.D. fellowship (Severo Ochoa Program).

References

1. P. Dornath, W. Fan, *Micropor Mesopor Mat.* 191 (2014) 10-17.
2. G.K. Parshetti, M.S. Suryadharma, T. P. T. Pham, R. Mahmood, R. Balasubramanian, *Bioresource Technol.* 178 (2015) 19-27.
3. L. Faba, B.T. Kusema, E.V. Murzina, A. Tokarev, N. Kumar, A. Smeds, E. Díaz, S. Ordóñez, P. Mäki-Arvela, S. Willför, T. Salmi, D.Y. Murzin, *Micropor Mesopor Mat.* 189 (2014) 189-199.
4. M. Ohara, A. Takagaki, S. Nishimura, K. Ebitani, *Appl. Catal. A.* 383 (2010) 149-155.
5. R. Rinaldi, F. Schüth, *ChemSusChem* 12 (2009) 1096-1107.
6. H. Li, Z. Fang, J. Luo, S. Yang, *Appl. Catal. B.* 200 (2017) 182-191.

Enhanced performance of ethyl acetate/water biphasic systems for base-catalysed cyclopentanone-furfural aldol condensation

Jennifer Cueto*, Laura Faba, Eva Díaz, Salvador Ordóñez^a

^a Department of Chemical and Environmental Engineering, Oviedo, Spain

*Corresponding author: cuetojennifer@uniovi.es

1. Introduction

The upgrading of hemicellulosic biomass to obtain liquid fuels has focused many research efforts in the last years. The aldol condensation of biomass derived aldehydes is the key step of the process, determining the carbon-chain length of the final alkanes. Promising results have been reported working at soft conditions (around 323 K) and using heterogeneous catalysts, such as mixed oxides¹. In all of these studies, acetone was chosen as the linking molecule, obtaining a range of 8 to 15-carbons². Despite the green origin of this molecule, some of the adducts obtained have very short carbon chain (lower than 10), resulting into a mixed with low carbon heat power. As consequence, the use of cyclopentanone (CPO) instead of acetone is proposed in this work. CPO can be obtained from the biomass by different routes and would produce compounds from 10 to 17 carbons (reacting with furfural or 5 hydroxymethylfurfural), obtaining a more energetic mixture with better properties as fuel precursors. The feasibility of this alternative in batch configuration using Mg-Zr as catalyst is studied, considering aqueous and biphasic systems in combination with ethyl acetate to enhance the solubility of adducts obtained.

2. Experimental

The reactions are carried out in a batch reactor, with 5% of reactants (initial mole rate furfural:cyclopentanone 1:1) and a final volume of 250 mL. MgZr mixed oxide in a variable amount from 0.1 to 0.5 g is added as catalyst. The reactor is pressurized to 10 bar in nitrogen and the condensation temperature varies from 30 to 70°C. The evolution of reactants and products is followed by HPLC (aqueous phase) and GC-FID (organic phase and aqueous phase after extraction with ethyl acetate).

3. Results and discussion

Initial reactions were carried out in aqueous phase, in order to compare the results with those obtained with the furfural-acetone condensation (50°C and 0.5 g of MgZr), being the temporal evolution plotted in **Figure 1**. A complete conversion of furfural, with more than 68 % of CPO conversion, was observed after 4 hours of reaction. This result indicates that reaction with cyclopentanone is much faster than the corresponding one with acetone (more than 320 times). Analyses of the liquid phase correspond to 5 % of C10 and less than 2 % of C15 after 4 h. At this time, the carbon balance closure in liquid

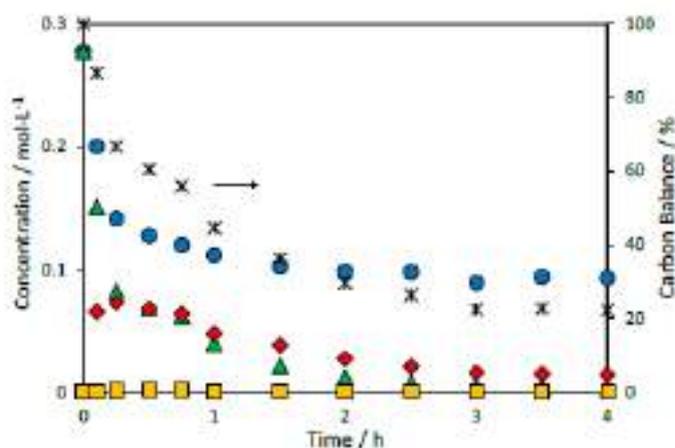


Figure 1. Time evolution of the cyclopentanone-furfural condensation (5 % org. 1:1) catalyzed by 0.5 g of Mg-Zr at 323 K considering the liquid phase. Symbols: (▲) FFL; (●) CPO; (♦) C10; (■) C15; (x) carbon balance.

phase decreases to 20 % and main products were obtained as solids. These solids were completely dissolved in ethyl acetate and analyzed, concluding that no side-products were obtained and final yields of 36 % and 41 % for C10 and C15, respectively, were achieved. Trying to prevent the high amount of solids, temperature and catalytic loading were decreased to 30 °C and 0.1 g of MgZr. Despite the changes, similar final values were obtained and products were recovered mainly as solids. As consequence, the aqueous phase configuration was discarded, being not possible to obtain good temporal profiles and limiting the reaction by the continuous deposition on the catalytic surface. Considering this fact, a biphasic system of water and ethyl acetate was proposed, studying different conditions to balance a good aldolization rate (water needed) and adducts high solubility of adducts (organic phase required). Working at 30°C with 1:1 solvents ratio, conversions lower than 5 % were obtained. In order to increase the catalytic activity, temperature was increased to 70°C, using 0.5 g of MgZr. At these conditions, similar yield of C10 as in the aqueous phase was obtained (5 %), but with lower conversions. These results suggest that the organic phase limits the reaction because of the high affinity between furfural and ethyl acetate that makes difficult the contact between both reactants. In order to enhance the concentration of furfural in the aqueous phase, following tests were carried out increasing the water/ethyl acetate ratio, being the results obtained compared in **Figure 1**. In all the cases, carbon balance closures are higher than 95%, guarantying the complete solubilisation of the adducts. Both, conversions and yields, significantly increase by decreasing the percentage of organic solvent, supporting the initial hypothesis. If these results are compared with those obtained with the aqueous system, there is an increase of 220 % in the C10 atomic yield (from 5.1 % to 16.5 %), and the C15 yield is also enhanced (more than 30 %).

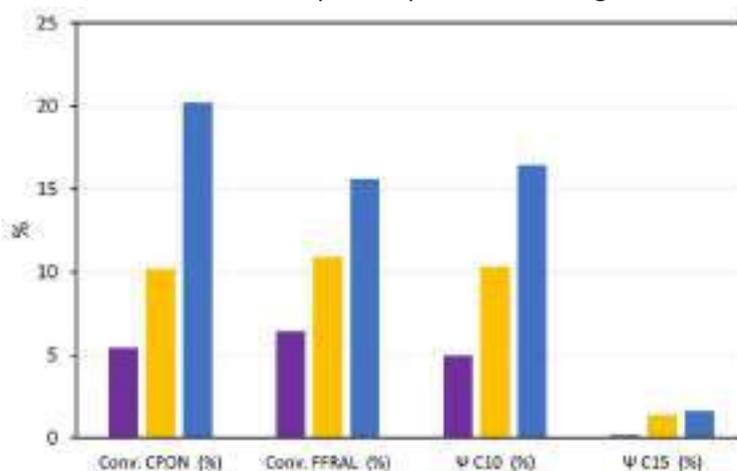


Figure 1. Results after 4 hours of CPO:FAL condensation at 343 K catalyzed by MgZr as function of the W/EtAc ratio: 1:1 (purple), 2:1 (yellow) and 4:1 (blue).

4. Conclusions

Preliminary studies in aqueous phase corroborate that this reaction is much faster than the corresponding one with acetone (complete conversion in 4 hours) but products obtained are not soluble in water. Different water/ethyl acetate mixes were tested as solvent, obtaining 19% of global yields (C10 and C15) at 4:1 ratio after 4 hours. The key point of this process is to obtain a good equilibrium between activity and solubility.

References

1. L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez, *Appl. Catal. B* (2012) 113, 201-211.
2. J. Cueto, L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez, *Appl. Catal. B* (2017) 201, 221-231.
3. J. Cueto, L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez, *ChemCatChem* (2017) doi:10.1002/cctc.201601655.

Formación de materiales nanocarbonosos mediante descomposición catalítica de metano sobre catalizadores de Mn-Me/Carbón Biomórfico.

P. Tarifa^a, F. Cazaña^a, V. Sebastián^a, N. Latorre^a, E. Romeo^a, A. Monzón*

^a Instituto de Nanociencia de Aragón (INA), Zaragoza, España

*Autor principal: amonzon@unizar.es

1. Introducción

Los catalizadores basados en Ni y Co son los más utilizados en la descomposición catalítica de metano debido a su alta actividad y su bajo coste¹. Sin embargo, este tipo de catalizadores sufre una rápida desactivación debido a la deposición de material carbonoso¹. Por ello se está estudiando el efecto a la adición de promotores que, como el Mn, aumenten la resistencia a la desactivación, aunque modifiquen su actividad². En este trabajo se presentan los resultados de crecimiento de material nanocarbonoso (MNCs) sobre catalizadores Me-Mn/carbón biomórfico (Me=Ni ó Co). En estos catalizadores el soporte (CB) fue preparado, a su vez, por descomposición térmica de celulosa en atmósfera reductora, lo que le confiere unas adecuadas propiedades estructurales³.

2. Experimental

Los catalizadores de Me-Mn/CB (Me=Ni o Co) se prepararon mediante impregnación a humedad incipiente de la celulosa con una disolución acuosa de las sales metálicas. La relación atómica empleada fue: Mn/Ni=1/1. Tras la etapa de secado a 80°C durante 12h, la celulosa impregnada se descompuso térmicamente a 900°C con una velocidad de calentamiento de 50°C/min durante 3h en atmósfera reductora (50%H₂, 50%N₂). Por último, los catalizadores se mantuvieron en atmósfera inerte durante 2h. Estos catalizadores fueron caracterizados mediante adsorción de N₂, difracción de rayos X, espectroscopía Raman y microscopía TEM. La reacción de descomposición catalítica de metano se llevó a cabo en una termobalanza operada como reactor diferencial. La temperatura de reacción (900 o 950°C) se alcanza en atmosfera inerte con una rampa de 10°C/min. La reacción dura 2h, alimentando 700 NmL/min de una mezcla CH₄/H₂ en relación 1/1 ó 2/1 (N₂ a balance). Tanto el catalizador como los MNCs obtenidos fueron caracterizados mediante espectroscopía Raman, XRD, TEM y SEM y adsorción de N₂.

3. Resultados y discusión

De los resultados de XRD se observa que sobre el soporte carbonoso están dispersas fases de MnO, fases mixtas de NiMn y de Co₂Mn₂C en cada caso. Mientras que el MnO tiene un diámetro de cristalita similar en ambos catalizadores, la fase NiMn tiene un tamaño de 42 nm y la de Co₂Mn₂C, de 24nm. Las isothermas de adsorción de N₂, muestran que el NiMnCB tiene un área específica de 168m²/g y de 64m²/g el CoMnCB, con un % volumen de microporos del 40% y del 26%, respectivamente. Por último, los histogramas obtenidos a partir de las imágenes TEM muestran una distribución de tamaños de partícula muy ancha en ambos catalizadores siendo el tamaño medio de partícula menor para el catalizador CoMn/CB. Estos resultados coinciden con los obtenidos por XRD.

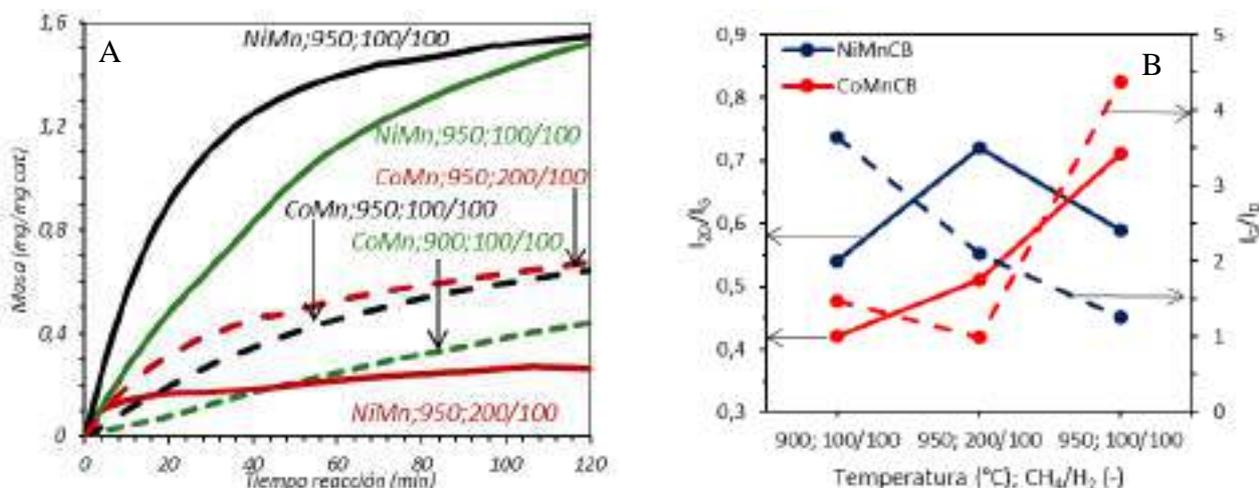


Figura 1. Masa de carbono depositada sobre el catalizador a lo largo del tiempo (A) y la relación de intensidades: I_{2D}/I_G y I_G/I_D obtenidos de los espectros Raman realizados a los productos de reacción.

La Figura 1A muestra la evolución de la concentración de MNC depositada durante la reacción; y la Figura 1B presenta los valores de los parámetros Raman, I_G/I_D y I_{2D}/I_G . Para los materiales de carácter grafénico la relación I_{2D}/I_G depende del número de capas que forman la estructura carbonosa, así, a un material de pocas capas le corresponderían valores altos, ca. > 0.7. Por otra parte, valores elevados de la relación I_G/I_D indican una menor cantidad de defectos estructurales. Los resultados de la Figura 1A indican que, en general, el catalizador de Ni es más activo que el de Co, excepto a 950°C y $CH_4/H_2=2/1$, que sufre una rápida desactivación. A 950°C y $CH_4/H_2=1/1$, el catalizador NiMn/CB, presenta una mayor velocidad inicial de reacción y produce materiales de mejor calidad ($I_{2D}/I_G=0,72$) tal y como indican los resultados Raman (Figura 1B). Sin embargo, al aumentar la relación CH_4/H_2 , disminuye tanto el rendimiento como la calidad del producto. Por otro lado, con el catalizador CoMn/CB se observa un aumento de la velocidad inicial de reacción, tanto al aumentar la temperatura, como al aumentar la relación CH_4/H_2 . Esta tendencia se observa también en la calidad del MNC producido, tal y como muestra la evolución de I_G/I_D .

4. Conclusiones

Los resultados obtenidos indican que los catalizadores NiMn/CB y CoMn/CB son activos para la síntesis de MNCs mediante la descomposición catalítica de metano. Estos catalizadores muestran baja superficie específica y microporosidad, y una gran heterogeneidad en la distribución de tamaño de partícula. El catalizador CoMnCB es menos activo que el NiMnCB, excepto a 950°C y $CH_4/H_2=200/100$, lo que indica una mayor resistencia a la desactivación. En cuanto al tipo de MNC producido, para el catalizador de Ni, la calidad aumenta con la temperatura y disminuye con la relación CH_4/H_2 (a 950 °C y $CH_4/H_2=100/100$: $I_{2D}/I_G=0,72$ y $I_G/I_D=2,1$). Sin embargo, para el catalizador de Co, la calidad aumenta con la temperatura y con la relación CH_4/H_2 (a 950°C y $CH_4/H_2=200/100$: $I_G/I_D=4,38$).

Referencias

1. Y. Li, D. Li, G. Wang, Catalysis Today 162 (2011) 1–48.
2. F. Guoa, J. Q. Xua W. Chub, Catalysis Today 256 (2015) 124-129.
3. Y.R. Rhim, D. Zhang, D.H. Fairbrother, K.A. Wepasnick, K.J. Livi, R.J. Bodnar, D.C. Nagle, Carbon 48 (2010) 1012.

Hacia el diseño *ad hoc* de catalizadores basados en nanopartículas de Ni soportadas sobre nanofibras de carbono para la conversión de celulosa

E. Frecha*, I. Suelves, J.L. Pinilla

Instituto de Carboquímica, CSIC, Zaragoza, España

*Autor principal: efrecha@icb.csic.es

1. Introducción

La utilización de recursos sostenibles como materia prima para la obtención de energía, combustibles y productos químicos es de interés creciente. Por su abundancia y su carácter renovable y no comestible, la celulosa presenta un gran potencial de aprovechamiento. Representa entre el 30-50% de biomasa lignocelulósica, y se compone de unidades sucesivas de β -glucopiranosas conectadas a través de enlaces β -1,4-o-glucosídicos¹. Sin embargo, los múltiples enlaces de H intra e intermoleculares le confieren tal cohesión que dificulta el acceso del catalizador para su procesado y la convierten en insoluble en la mayoría de los disolventes convencionales. Las estrategias de conversión basadas en el uso de catalizadores bifuncionales se presentan como una opción prometedora, que permiten resolver algunas de estas dificultades y favorecen mecanismos de reacción en cascada.

Concretamente, en este trabajo se evalúan catalizadores basados en nanopartículas de níquel soportadas sobre nanofibras de carbono oxidadas (Ni/CNF_{ox}) en la transformación directa de celulosa a productos químicos de alto valor añadido, principalmente polialcoholes, a través de la hidrogenación hidrolítica. El estudio incluye el desarrollo de un catalizador capaz de promover ambas reacciones acopladas y la optimización de las condiciones de reacción.

2. Experimental

Las nanofibras de carbono oxidadas (CNF_{ox}) empleadas como soporte catalítico se obtuvieron por Descomposición Catalítica de Biogás (DCB) y posterior purificación y oxidación con HCl y HNO₃. Sobre el material carbonoso se depositaron nanopartículas de Ni por el método de impregnación húmeda incipiente, tratamiento térmico y reducción.

La reacción se estudió en modo discontinuo, en un autoclave de acero inoxidable (Parr Instruments Co.) con control de temperatura y agitación. El equipo se carga con una disolución de celulosa (1,5 g) y catalizador (0,75g) en H₂O (150 mL) y se trata a temperatura y presión de H₂. Periódicamente y al final de la reacción (18h) se toman muestras para el análisis, la celulosa no convertida es separada por filtración, y los productos solubles en agua son sililados y cuantificados por cromatografía de gases (CG-FID).

Para mejorar la reactividad de la celulosa Avicel se utilizó la molienda como técnica de pretratamiento. El patrón de difracción de rayos-X (XRD) indica una reducción de la cristalinidad del 79,9% al 38,3% después de 24 h.

3. Resultados y discusión

Los resultados demuestran la actividad del sistema catalítico propuesto (Ni/CNF_{ox}) en la reacción *one-pot*, después de 18 h de reacción a 483K y 4 MPa H₂ (Ensayo 1). Los grupos oxigenados superficiales incorporados al soporte carbonoso durante el tratamiento ácido no participan en la hidrólisis de la celulosa (Entrada 2), y solo el Ni es activo en la reacción, el cual induce la reacción de hidrólisis a través del efecto spillover y permite la hidrogenación/hidrogenólisis de la glucosa resultante a polialcoholes².

Para aislar la influencia de las condiciones experimentales sobre los resultados catalíticos, se realizó un barrido de las condiciones operacionales (temperatura, tiempo y presión de H₂) (Tabla 1). El aumento de temperatura de 463K a 483K mejoró la conversión del 31,8% al 89,2% (Entrada 1 y 3), aunque en base a los compuestos identificados cromatográficamente, el mecanismo de reacción no se vio afectado. Junto con el sorbitol y manitol, resultado de la reacción de hidrogenación de la glucosa, se detectaron como productos mayoritarios el hexitol 1,2,5,6-hexanotetraol y otros polialcoholes como el xilitol, eritriol, glicerol y etilenglicol, resultantes de la deshidratación ácida del sorbitol² y reacciones de hidrogenólisis ácida³ respectivamente.

El rendimiento a hexitoles a 503K fue dependiente del tiempo de reacción (Figura 1), alcanzándose el valor máximo (22,4%) a las 8 h, y disminuyendo hasta cantidades traza (<0,1%) para tiempos de contacto más prolongados (24h). Se puede deducir que una alta temperatura es necesaria para promover la hidrólisis inicial de la celulosa (T^a>483 K), pero también favorece la rotura de los enlaces C-C, generándose productos de menor peso molecular⁴. El incremento de la presión de H₂ desde 4 a 6 MPa, escasamente incrementó el rendimiento un 4,3% (Entrada 5).

Tabla 1. Condiciones de reacción y principales resultados catalíticos después de 18h de reacción.

Ensayo	T/K	P (H ₂) _{T/A} /MPa	Conv. Celulosa (%)	Rendimiento (%)				
				Celo-oligómeros	Glucosa	Hexitoles*	Compuestos C2-C5	Otros
1	483	4	87,7	3,3	0,4	27,5	36,8	19,6
2**	423	4 N ₂	4,0	2,3	---	---	0,5	1,2
3	463	4	31,8	0,1	0,0	4,3	17,5	9,9
4	503	4	89,2	5,4	0,0	0,1	25,7	58,1
5	483	6	89,3	14,2	0,3	31,8	35,6	7,5

*Se incluyen en esta fracción los compuestos de sorbitol, manitol y 1,2,5,6-hexanotetraol

** Test de hidrólisis del soporte catalítico, empleando CNF_{ox}.

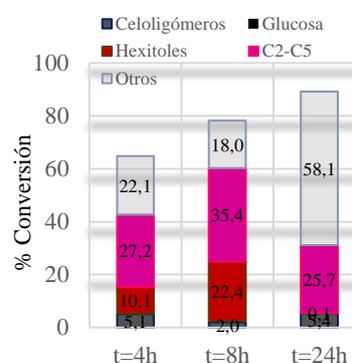


Figura 1. Evolución en el tiempo de los valores de conversión a 508K y distribución de los productos obtenidos.

4. Conclusiones

En este trabajo se emplean un catalizador bifuncional basado en nanopartículas de Ni soportadas sobre nanofibras de carbono oxidadas en la valorización de la celulosa mediante la reacción *one-pot*. En el sistema catalítico propuesto, la hidrólisis de la celulosa ocurre por acción de los protones generados tanto a partir del agua caliente (T^a>483K) como del efecto spillover de la partícula metálica, mientras que la hidrogenación/hidrogenólisis de la glucosa está catalizada por el Ni.

Con vistas a al rediseño de este catalizador con propiedades mejoradas, se determinó la influencia de las condiciones operacionales sobre los resultados catalíticos. La temperatura y el tiempo de reacción impactaron significativamente sobre la conversión y distribución de los productos obtenidos. Para balancear las funciones ácida e hidrogenante del catalizador se estudiará el efecto del tamaño de la partícula metálica y se reforzará la acción hidrolítica; aumentando la acidez del soporte carbonoso con métodos de funcionalización como la sulfonación, o por la acción combinada del Ni con sales ácidas (como el óxido de cerio).

Referencias

1. M. Yabushita, H. Kobayashi, A. Fukuoka, Applied Catalysis B: Environmental 145 (2014) 1-9
2. P.A Lazaridis, S. Karakoulia, A. Delimitis, S.M. Coman, V.I. Parvulescu, K.S. Triantafyllidis Catalysis Today, 2015, 257, 281-290
3. C. Luo, S. Wang, H.Liu, Angew Chem. Int. Ed. 2007, 46, 7636-7639
4. N. Li, Y. Zheng, L. Wei, H. Tenga and J. Zhou, Green Chem 2017, Advance Article

Efecto positivo de CO₂ y H₂O en catalizadores CuO/Criptomelano para la oxidación preferente de CO (PROX CO).

Arantxa Davó Quiñonero*, Dolores Lozano Castelló, Agustín Bueno López

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

Carretera San Vicente del Raspeig s/n, 03690, Alicante, España. *E-mail: Arantxa.davo@ua.es

1. Introducción

El óxido mineral criptomelano (K_xMn₈O₁₆) es un sólido formado por túneles regulares de ancho definido que presentan en su interior especies catiónicas de potasio, que se ha postulado como un prometedor material para su uso como catalizador en una gran diversidad de reacciones [1]. En presencia de óxido de cobre, la actividad catalítica de este material se ve reforzada gracias a un efecto sinérgico por la alta interacción Cu-Mn [2]. En el presente trabajo, se ha estudiado la actividad y estabilidad del catalizador CuO/Criptomelano en la reacción de oxidación preferente de CO (PROX CO) en condiciones reales, en presencia de CO₂ y H₂O, relevante en la implantación de las pilas de combustible dependientes de H₂.

2. Experimental

La síntesis del soporte criptomelano se realizó siguiendo el método de reflujo [3]. El depósito de nanopartículas de CuO se llevó a cabo mediante impregnación en humedad incipiente para una composición de 5% en peso de Cu. Se realizaron ensayos de reacción PROX CO seguidos por cromatografía de gases en diferentes atmósferas de reacción: 30 %H₂ + 2% CO + 2%O₂ en He, y esta mezcla añadiendo adicionalmente 5% H₂O, 9% CO₂ o 5% H₂O+ 9% CO₂. El catalizador se caracterizó, tanto en muestra fresca como usada, por Reducción a Temperatura Programada con H₂, Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), Difracción de Rayos X (DRX), adsorción de N₂ a -196°C y espectroscopia Raman. Adicionalmente se llevaron a cabo ensayos de Desorción a Temperatura Programada tras saturar el catalizador con (i) CO₂, (ii) H₂O, y (iii) CO₂ + H₂O, para estudiar la afinidad del catalizador para la quimisorción de dichas especies.

3. Resultados y discusión

Los resultados de los ensayos catalíticos se recogen en la **Figura 1**, en la que se representa la temperatura a la que se alcanza un 50% de conversión de CO para ciclos de reacción consecutivos realizados con diferentes mezclas de gases. En un primer ciclo de reacción, el catalizador tiene una mejor respuesta en ausencia de H₂O, y el CO₂, no afecta a su actividad. La incorporación de agua produce una cierta inhibición, y este efecto se vuelve más importante cuando entra en combinación con CO₂. Sin embargo, a medida que los ciclos catalíticos se llevan a cabo, el catalizador sufre una severa desactivación de diferente magnitud en cada serie de experimentos. El aspecto más llamativo es el mantenimiento de la actividad catalítica en el experimento

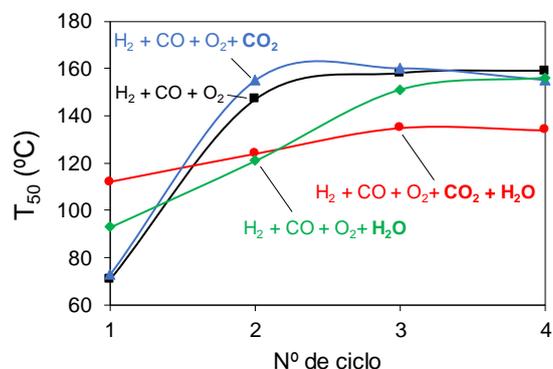


Figura 1. Representación de T₅₀ frente al número de ciclo.

realizado en presencia de CO_2 y H_2O , en comparación con las otras series, que convergen en un mismo punto de desactivación tras 4 ciclos de reacción. Dicha desactivación se ha relacionado en estudios anteriores con el colapso parcial de la estructura cristalina de fase criptomelano y la sinterización de las partículas de CuO [2].

Experimentos de DTP tras saturar el catalizador con CO_2 , H_2O , y $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$, mostraron que al exponer al catalizador CuO /Criptomelano a una atmósfera combinada de CO_2 y H_2O , la capacidad de quimisorción de ambas especies se incrementó de manera significativa. Esto revela que ambos gases interactúan con la superficie del catalizador formando intermedios lábiles, probablemente de diferente naturaleza que los formados por separado.

Por otra parte, las muestras usadas se sometieron a caracterización química y estructural con el fin de evaluar la relación entre la actividad y la estabilidad de CuO /Criptomelano.

En la **Figura 2** se muestran los difractogramas obtenidos para la muestra fresca y usadas en ausencia y presencia de $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. En ausencia de CO_2 y H_2O , tras la reacción el catalizador ha perdido parte de la cristalinidad de la fase criptomelano, desarrollando nuevos picos de difracción correspondientes a otra fase cristalina, que se ha identificado como Mn_3O_4 (Hausmannita). Por el contrario, tras los ensayos realizados en presencia de $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, se observa un menor colapso de la estructura. Esto indica que la presencia de CO_2 y H_2O previene la desestructuración del catalizador

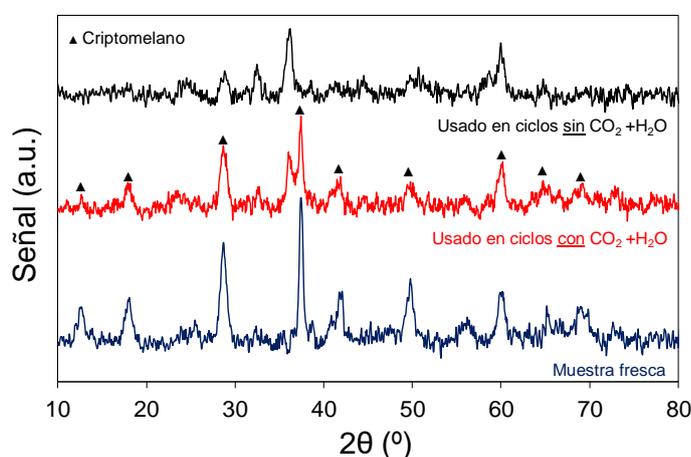


Figura 2. Difractogramas de Rayos X para las muestras frescas y usadas.

CuO /Criptomelano durante la reacción de PROX CO , y con ello su desactivación. Los análisis de RTP- H_2 , XPS y Raman, muestran resultados que confirman esta hipótesis.

4. Conclusiones

El catalizador CuO /Criptomelano ha sido probado en la reacción de PROX CO y se ha determinado que la presencia conjunta de CO_2 y H_2O es beneficiosa para su actividad catalítica tras un tiempo de uso, en contraste con la adición de CO_2 y H_2O por separado, que no produce tal efecto. Aspectos referentes a la formación de especies quimisorbidas más lábiles, así como el mejor mantenimiento de la integridad del catalizador CuO /Criptomelano en estas condiciones han sido estudiados en el presente trabajo.

Referencias

1. S. L. Suib, *J. Mater. Chem.*, **18** (2008) 1623-1631.
2. A. Davó-Quiñonero, M. Navlani-García, D. Lozano-Castelló, *Catal. Sci. Technol.*, **6** (2016) 5684-5692.
3. I. Atribak, A. Bueno-López, A. García-García, P. Navarro, D. Frías, M. Montes, *Appl. Catal. B Environ.*, **93** (2010) 267.

Sobre el efecto cooperativo de Cu y Ni en catalizadores Cu-Ni/CeO₂-Al₂O₃ para la reacción de WGS.

L. Pastor-Pérez^{*a}, T.R. Reina^b, A. Sepulveda-Escribano^a

^a *Laboratorio de Materiales Avanzados, Departamento de Química Inorgánica - Instituto Universitario de Materiales de Alicante. Universidad de Alicante. Apartado 99, E-03080 Alicante, España.*

^b *Department of Chemical Engineering and Process Engineering, University of Surrey Guildford, GU2 7XH, United Kingdom.*

*Autor principal: laura.pastor@ua.es

1. Introducción

En los últimos años, la reacción de desplazamiento de gas de agua (water-gas shift, WGS) ha recibido renovado interés debido al incremento de la demanda de H₂ y a la necesidad de eliminar las impurezas de CO para su uso en las pilas de combustible. Sin embargo, es necesario llevar a cabo este proceso en una única etapa (típicamente, en aplicaciones industriales el proceso se realiza en dos etapas), empleando solo un tipo de catalizador para que la reacción sea viable en dispositivos portátiles y de pequeño tamaño. Por ello, es importante diseñar nuevos catalizadores con elevada actividad y capaces de trabajar en un rango amplio de temperaturas, y así poder solventar los problemas que surgen con los catalizadores empleados hasta el momento en la industria. Como alternativa, numerosos trabajos se centran en el estudio y diseño de catalizadores bimetalicos, ya que la sinergia entre ambos metales resuelve parte de los problemas de éstos por separado, obteniéndose un buen comportamiento catalítico. En concreto, encontramos que el Ni está siendo uno de los metales más empleados, debido a su alta capacidad para convertir CO a temperaturas intermedias y a su bajo coste. No obstante, el Ni favorece una reacción indeseada a temperaturas ligeramente elevadas, la hidrogenación de CO y/o CO₂ para producir metano. Numerosos trabajos proponen la adición de Cu en la formulación del catalizador para evitar esta reacción, además de favorecer la reacción de desplazamiento de gas de agua usando rangos de temperatura más bajos [1]. Por último, la adición de una pequeña cantidad de óxido de cerio puede prevenir la posible sinterización tanto de las partículas de Cu como de Ni a temperaturas intermedias, así como favorecer la reacción de desplazamiento del gas de agua por sus conocidas propiedades redox [2]. En este contexto, hemos desarrollado nuevos catalizadores bimetalicos Cu-Ni soportados en CeO₂-Al₂O₃ para la reacción de desplazamiento del gas de agua.

2. Experimental

En primer lugar se preparó el soporte CeO₂/Al₂O₃, mediante impregnación del soporte alúmina con exceso de disolución acuosa de nitrato de cerio, para obtener 20% (p/p) de CeO₂ en Al₂O₃. El sólido obtenido se calcinó a 500 °C en aire durante 4h. Los metales de transición se añadieron también por impregnación con exceso de disolución, utilizando nitrato de cobre y nitrato de níquel como precursores metálicos. La cantidad total de fase activa se fijó en 15% (p/p) utilizando varias relaciones Cu-Ni (2:1,1:1,1:2) para los sistemas bimetalicos. Tras secado y calcinación a 500 °C durante 4h, se obtuvo una serie de catalizadores mono- y bimetalicos que serán nombrados de la siguiente manera: Ni/CeAl, 1Cu2Ni/CeAl, 1Cu1Ni/CeAl, 2Cu1Ni/CeAl y Cu/CeAl.

3. Resultados y discusión

En la Figura 1 (A) se muestra la conversión de CO para todas las muestras en condiciones ideales de reacción. El catalizador monometálico de Cu (Cu/CeAl) es el que mejor comportamiento catalítico muestra en todo el rango de temperaturas estudiado. Por otro lado, el catalizador monometálico de Ni (Ni/CeAl) presenta alta actividad a temperaturas superiores, pero esto es en parte debido a que se produce la metanación de CO a partir de 300 °C (0,5 % de CH₄). Sin embargo, la actividad de los catalizadores bimetalicos es menor, por lo que esta combinación de metales resulta desfavorable en estas condiciones de reacción; sin embargo, no se produce CH₄ con ninguno de los catalizadores Cu/Ni estudiados. A la vista de estos resultados, se estudiaron los dos catalizadores monometálicos (Cu/CeAl y Ni/CeAl) y el mejor bimetalico en condiciones de alimentación que simulan los gases que se obtienen a la salida de un reformador (Figura 1 (B)). Se observa que la adición de Cu al catalizador de Ni (1Cu1Ni/CeAl) evita la producción de metano a temperaturas altas pero, sin embargo, el catalizador monometálico de Cu sigue teniendo mayor conversión de CO en todo el rango de temperaturas. Además, en el difractograma de RX obtenido para la muestra Cu/CeAl después de reacción (no mostrado) únicamente se observa un pequeño pico de Cu metálico, indicando que no se ha producido sinterización ni oxidación de las partículas de Cu. La presencia de una pequeña cantidad de CeO₂ en estos catalizadores favorece la dispersión metálica. Por último, se realizó un test de estabilidad durante más de 230 h de reacción, obteniéndose únicamente un descenso de conversión de CO de un 15%.

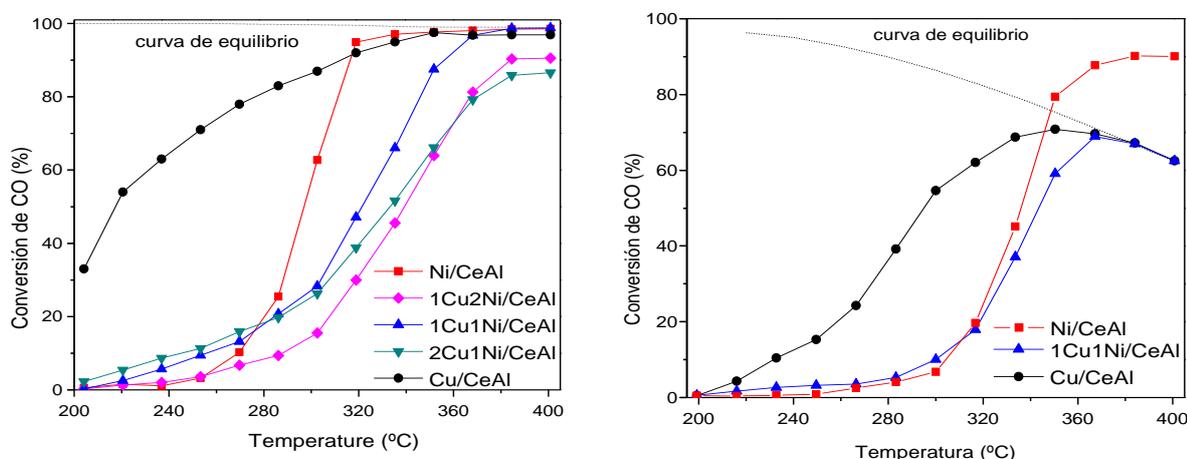


Figura 1. A) Conversión de CO en condiciones ideales (5% CO + 25 %H₂O) y B) en condiciones reales de reacción (25% H₂O + 8% CO + 37% H₂ + 8% CO₂)

4. Conclusiones

Se corroboró que la adición de Cu a catalizadores de Ni para la reacción de WGS evita la formación de metano a temperaturas intermedias y altas, incluso en condiciones reales de reacción. Sin embargo, se pone en duda el uso de esta combinación de metales en esta reacción y en estas condiciones, como muchos trabajos proponen. Queda evidenciado que en la reacción de WGS a temperaturas intermedias el sistema monometálico de Cu es el más eficiente. Si bien es cierto que para los sistemas complejos Cu-Ni se ha observado que el Cu mejora la selectividad del Ni, suprimiendo la metanación, no hay ninguna ventaja en la sinergia opuesta.

5. Referencias

1. E.T.Saw, U.Oemar, X.R.Tan, Y.Du, A. Borgna, K.Hidajat, S.Kawi, J. Catal. 314 (2014) 32-46.
2. J.H.Lin, P.Biswas, V.V.Gulians, S.Misture, Appl. Catal. A:Gen. 387 (2010) 87-94.

Co-gasificación de carbón y orujillo de aceituna: análisis TGA-MS.

M. Puig-Gamero,^{a,*} J. Lara-Díaz,^a J.L.Valverde,^a P. Sánchez,^a L. Sanchez-Silva^a

^a Dpto. Ingeniería Química, Universidad de Castilla-La Mancha, Ciudad Real, España

*maria.puig.uclm.es

1. Introducción

El desarrollo de nuevas fuentes de energía renovables ha cobrado más importancia en las últimas décadas debido al problema medioambiental que conlleva el uso masivo de combustibles fósiles. En este sentido, una de las vías más prometedoras es la valorización de la biomasa. Entre las diferentes técnicas de conversión de biomasa destaca la gasificación con vapor de agua debido a la calidad de los productos obtenidos, H₂ y energía. Sin embargo, la gasificación de biomasa a nivel industrial está limitada por su bajo poder calorífico, su baja densidad energética, su alta producción de líquido pirolítico (tar), su heterogeneidad y su suministro estacional. Por otro lado, la gasificación de carbón es una tecnología tradicional y bien conocida, sin embargo, como consecuencia del acuerdo de París estas plantas deben reducir sus emisiones de CO₂¹.

Para poder solventar ambos problemas, se desarrolla la cogasificación de biomasa y carbón, pudiendo obtener efectos sinérgicos, combinando las características de ambas. Como resultado, se pueden obtener beneficios medioambientales tales como reducción de emisiones de azufre, nitrógeno y gases de efecto invernadero. Además, la materia inorgánica existente en la biomasa puede catalizar la gasificación del carbón.

2. Experimental

El proceso de co-gasificación con vapor de agua se llevó a cabo mediante la técnica analítica de termogravimetría acoplada a espectrometría de masas (TGA-MS). Las condiciones de operación utilizadas fueron: 900°C como temperatura de gasificación, 20 mg de masa inicial, un tamaño de partícula de 100-200 µm, un caudal de gas portador (Ar) de 200Nml/min y un porcentaje de vapor de agua de 5,5 %. Los materiales utilizados fueron orujillo de aceituna procedente de una almazara, coque de refinería y carbón procedente de una cuenca minera. Se gasificaron cada una de las materias primas y mezclas con cantidades crecientes de biomasa (B), manteniendo siempre una proporción base coque/carbón de 50/50 y como catalizadores fueron seleccionados olivina y dolomita (10 % en peso).

3. Resultados y discusión

Se estudió el efecto de la variación del porcentaje biomasa/carbón en el proceso de cogasificación con vapor de agua mediante la técnica de análisis termogravimétrico acoplado a espectrometría de masas (TGA-MS).

En la Figura 1 se muestra la relación H₂/CO obtenida para las diferentes mezclas de biomasa/coque/carbón y las materias primas individuales. Como se puede observar un aumento en el porcentaje de biomasa conlleva un aumento en la relación H₂/CO, al mismo tiempo un mayor porcentaje de biomasa puede ocasionar inestabilidades en el proceso de gasificación debido a la presencia de aceite pirolítico y de hidrocarburos de alto peso molecular. Por ello, era necesario el estudio y optimización de dicho

porcentaje. Además, se evaluó el grado de sinergia entre las materias primas observándose que éste variaba en función del porcentaje de biomasa utilizado.

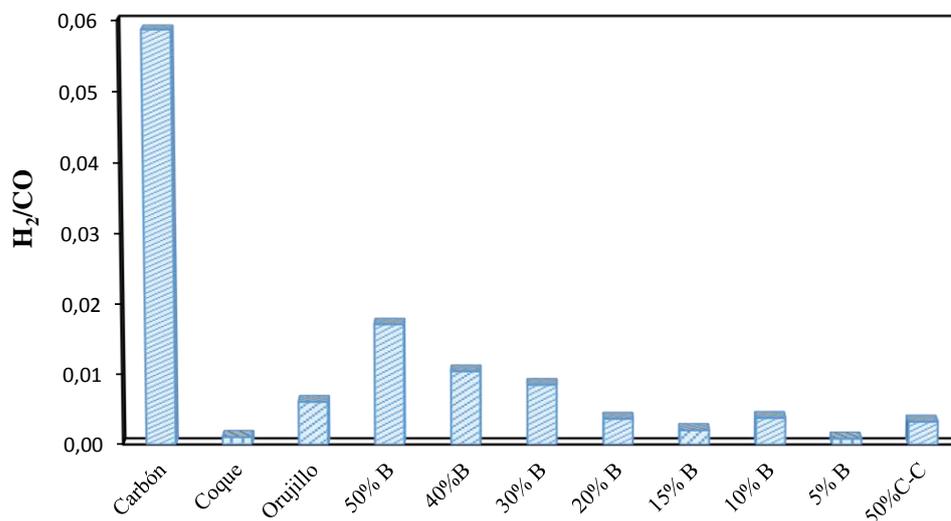


Figura 1. Relación H₂/CO obtenida para las distintas mezclas de Biomasa-Coque-Carbón

Se comprobó la influencia de la presencia de catalizadores en el proceso de gasificación, seleccionando aquellos que no supusiesen un incremento considerable de los costes del proceso e hiciesen éste viable industrialmente. Consecuentemente, se seleccionaron como catalizadores la dolomita y la olivina. Se estudió el efecto catalítico de estos minerales sobre la co-gasificación de las mezclas de biomasa seleccionadas, observándose la existencia de una promoción de las reacciones secundarias como las de craqueo del aceite pirolítico o de los hidrocarburos pesados durante el proceso de gasificación².

4. Conclusiones

La adición de biomasa a mezclas 50/50 de coque/carbón mejoraba el porcentaje de H₂ obtenido, así como el efecto sinérgico del porcentaje de las diferentes materias primas. Sin embargo, un alto porcentaje de biomasa produjo efectos adversos como era la inestabilidad del proceso debido a la generación de compuestos pesados. Los productos resultantes del análisis TGA/MS dependían del porcentaje de biomasa utilizado y de la presencia de dolomita y olivina en la mezcla a gasificar, observándose el craqueo de compuestos pesados en presencia de los catalizadores usados.

Referencias

1. United Nations Framework Convention on Climate Change, Paris agreement in: Conference of the Paris on its twenty-first session (Ed.) Paris, (2015).
2. Rui Neto André, Filomena Pinto, Carlos Franco, M.Dias, I Gulyurtlu, M.A.A Matos C.D. Autor, Fuel 84 (2005) 1635-1644.

Desarrollo de catalizadores sólidos para la síntesis sostenible de dimetil isosorbida

María J. Ginés Molina^{1*}, Rafael Luque², Ramón Moreno Tost¹, Pedro Maireles Torres¹

¹Universidad de Málaga, Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC), Facultad de Ciencias, Campus de Teatinos s/n 29071 Málaga (España)

²Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie (C-3), Ctra. Nnal IV, Km 396, Córdoba (Spain), E-14014

*Autor principal: mariaj.gimo@uma.es

1. Introducción

En los últimos años, el interés creciente por la biomasa lignocelulósica como fuente renovable y sostenible para la producción de energía, biocombustibles y productos químicos con un amplio espectro de aplicaciones ha impulsado el desarrollo de nuevos procesos para su transformación integrada en las denominadas biorrefinerías. En este sentido, la hidrogenación de glucosa permite la síntesis de sorbitol, una de las moléculas plataforma identificadas por el Departamento de Energía de Estados Unidos como materiales de partida para la síntesis de productos químicos derivados de la biomasa mediante procesos catalíticos¹. Así, por ejemplo, su deshidratación y ciclación en medio ácido permite obtener isosorbida, de gran utilidad como intermedio para la industria farmacéutica y en la producción de polímeros biodegradables, entre otras aplicaciones². Además, su metilación conduce a la formación de dimetil isosorbida (DMI), un disolvente industrial sostenible de alto punto de ebullición (235°C), con aplicaciones en farmacia y productos para el cuidado personal. El dimetilcarbonato (DMC) se ha propuesto como alternativa sostenible al uso de fosgeno para reacciones de carboximetilación, y de dimetil sulfato o haluros de metilo en reacciones de metilación³, e incluso para la síntesis de isosorbida con bases fuertes⁴.

Por otra parte, la síntesis de dimetil isosorbida se ve favorecida por la reactividad de los grupos hidroxilos de la isosorbida, que pueden metilarse en presencia de un agente metilante adecuado a temperaturas moderadas, donde el DMC se ha empleado de forma satisfactoria, empleando catalizadores básicos como carbonato o metóxidos alcalinos disueltos en DMC (Figura 1) [5].

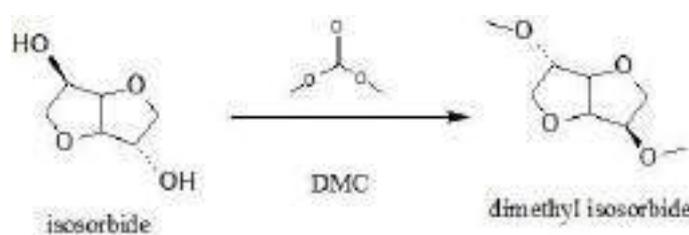


Figura 1. Esquema de la síntesis de la DMI a partir de de isosorbida.

En esta comunicación se presentan los resultados más relevantes de la síntesis de DMI a partir de isosorbida, mediante catálisis heterogénea, en presencia de óxidos mixtos de Mg/Al obtenidos por calcinación de hidrotalcitas, y con DMC como agente metilante.

2. Experimental

La reacción de metilación de isosorbida se ha llevado a cabo en reactores *batch* empleando distintas disoluciones de isosorbida en dimetilcarbonato (DMC) e hidrotalcitas Mg/Al calcinadas a 450°C. Se

ha evaluado la influencia de diferentes variables experimentales. Del mismo modo, se han realizado ensayos comparativos con óxidos de magnesio y aluminio en las mismas relaciones Mg/Al que las hidrotalcitas. Los diferentes productos de metilación se han identificado mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.

3. Resultados y discusión

Los datos catalíticos en la síntesis de dimetil isosorbida (DMI), a partir de una disolución de isosorbida en DMC de 0,02 M, demuestran la completa conversión de isosorbida en el rango de temperaturas ensayadas, alcanzándose una selectividad a DMI del 100% a 110°C (Tabla 1). En las mismas condiciones y en ausencia de catalizador, sólo se alcanza un 15% de conversión. Sin embargo, temperaturas de reacción más elevadas favorecen la degradación de la isosorbida, con una disminución del rendimiento en DMI.

Ensayo	[Iso](M)	Catalizador	T [°C]	C _{iso} (%)	S _{DMI} (%)
1	0.02	HT-3	90	100	1.2
2	0.02	HT-3	100	100	60.8
3	0.02	HT-3	110	100	100
4	0.02	HT-3	120	100	88.1

Tabla 1. Síntesis de dimetilisosorbida a diferentes temperaturas de reacción (relación mástica catalizador/isosorbida de 30 después de 24 h).

A la temperatura de 110°C, una mezcla física de óxido de magnesio y γ -alúmina permite lograr una conversión completa de isosorbida, pero sin producción de DMI. El comportamiento catalítico se ha correlacionado con las propiedades ácido-base y texturales de los catalizadores, y se han optimizado diferentes parámetros experimentales para lograr maximizar el rendimiento en DMI, disminuyendo el tiempo de reacción y evaluando la reutilización de los catalizadores sólidos.

4. Conclusiones

La formación de DMI a partir de isosorbida requiere la presencia de un catalizador básico y de un agente metilante como el dimetilcarbonato. En este sentido, con un óxido mixto Mg/Al obtenido por calcinación de hidrotalcita, se puede alcanzar un rendimiento en DMI del 100% a 110°C transcurridas 24 h, con una relación mástica catalizador/isosorbida de 30.

Agradecimientos

Proyectos CTQ2015-64226-C03-3-R (MINECO), RNM-1565 (Junta de Andalucía) y fondos FEDER.

Referencias

1. T. Werpy, G. Petersen, Top Value Added Chemicals from Biomass, Volume I, Results of Screening for Potential Candidates from Sugar and Synthesis Gas, US Department of Energy DOE/ GO-102004-1992, August 2004.
2. M. Rose, R. Palkovits, ChemSusChem 5 (2012) 167-176.
3. P. Tundo, M. Selva, Acc. Chem. Res. 35 (2002) 706-716.
4. F. Arico, P. Tundo, Beilstein J. Org. Chem. 12 (2016) 2256-2266.
5. P. Tundo, F. Aric, G. Gauthier, L. Rossi, A.E. Rosamilia, H.S. Bevinakatti, R.L. Sievert, C.P. Newman, ChemSusChem 3 (2010) 566-570.

Kinetics of synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers from biomass-derived feedstocks

Raquel Peláez^{a*}, Pablo Marín^a, Salvador Ordóñez^a

^a *Dep. of Chemical and Environmental Engineering, University of Oviedo, Oviedo, Spain*

*Corresponding author: pelaezraquel@uniovi.es

1. Introduction

Oxygenated organic compounds, such as polyoxymethylene dimethyl ethers (POMDMEs), are currently being investigated as fuel additives. It is well known that they improve combustion by reducing soot formation and NO_x emission. Their physical and chemical properties, such as cetane number, viscosities, and boiling points, make POMDMEs with 2 to 5 formaldehyde units the most suitable for diesel engines [1].

POMDMEs can be produced from renewable sources, in a process involving biomass gasification, followed by synthesis of a platform molecule, such as methanol, dimethyl ether or methylal. The final additive is produced by reaction between the chosen platform molecule and a source of formaldehyde (e.g. paraformaldehyde or trioxane).

The scope of this work is to determine the most appropriate reactants and operating conditions for POMDMEs synthesis.

2. Experimental

The experiments were performed in a continuous fixed-bed isothermal reactor, equipped with an ion exchange resin catalyst, Amberlyst 15 (dry), as acid catalyst. The feed consisted in a liquid mixture of trioxane (18 mol%) in methylal. The influence of reaction temperature (70-110°C) and space time (0.9-2.9 kg h/m³) were studied. The maximum reaction temperature is limited to 120°C to avoid degradation of the resin. The liquid effluent was sampled and analyzed using a gas chromatograph equipped with a flame ionization detector (GC-FID).

3. Results and discussion

The stability studies revealed that after 10 h of reaction no catalyst deactivation took place.

Temperature was found to have a great influence in reaction performance. An increase from 70 to 110°C, increased conversion from 7.6 to 64.4% (at a space time of 1.8 kg h/m³). However, conversion also affects the distribution of the different POMDME products and, on increasing conversion, higher selectivity towards the products with a larger chain length was observed. For the highest conversion, 64.4% (110°C), the selectivity towards POMDME n=2 (i.e. with 2 formaldehyde units) was 38%, toward POMDME n=3-5 was 55%, and for POMDME n>5 was 7%. On the contrary, when conversion was 7.6% (70°C), POMDME n=2 was the main product with 69% selectivity, and POMDME n=3-5 represented only 31% (POMDME n>5 were not present). This finding is of great importance since only POMDME with 3 to 5 formaldehyde units are suitable as diesel additives.

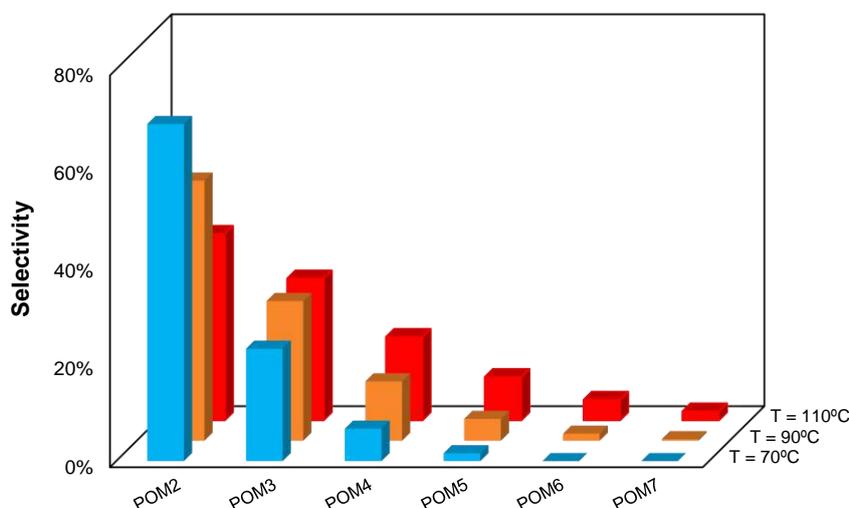


Figure 1. Temperature influence over selectivity for synthesis of POMDME reaction (at 1.8 kg h/m³).

The influence of space time in conversion and product distribution was also studied (0.9 to 2.9 kg h/m³), as shown in Figure 2. Trioxane conversion increased from 13 to 92%, when space time increased. Selectivity towards POMDME n=3-5 reaches an asymptotic value for space time values higher than 1.8 kg h/m³. For these space time, selectivity towards POMDME n=2 decreases, while POMDME n>5 increases.

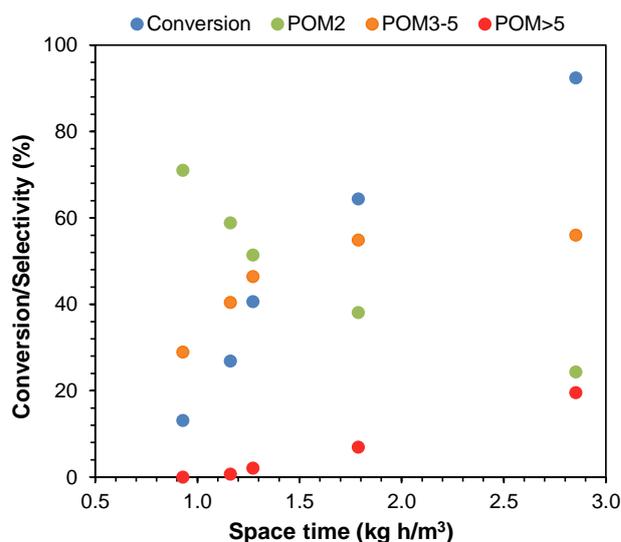


Figure 2. Space time influence over conversion and selectivity for synthesis of POMDME reaction (at 110°C).

4. Conclusions

These studies have a great relevance in the design of the reactor. Thus, temperature and space time should be selected to reduce formation of POMDME n>5 products. It should be noted that the methylal and POMDME n=2 of the effluent can be separated and recycled to the reactor.

The study of the reaction of POMDMEs synthesis in fixed-bed continuous reactors, together with the kinetic modelling of the reactions, has allowed the evaluation of the influence of the main design and operating parameters of this reaction. This information is of great value for the scale-up of the process to industrial scale and adjust the most appropriate molecular size distribution of the POMDME products.

References

1. Q. Zhao, *et al.*, *J Fuel Chem Technol.* 39(12), (2011) 918-923.

Producción de H₂ a partir de ácido fórmico usando catalizadores soportados de Pd: influencia del soporte y de la carga metálica

José Luis Santos^{a,*}, Luis Francisco Bobadilla, José Antonio Odriozola^a, Miguel Ángel Centeno^a

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

*josel.santos@icmse.csic.es

1. Introducción

La creciente demanda energética y los problemas asociados al impacto ambiental hacen que uno de los grandes retos de la sociedad actual sea la búsqueda de energías limpias y alternativas a las fuentes convencionales basadas en los combustibles fósiles. Una de las opciones más interesantes es la utilización de hidrógeno como “gas carrier” en celdas de combustible para generar energía y agua como único residuo. Sin embargo, para desarrollar una tecnología limpia y eficiente es necesario producir el hidrógeno a partir de fuentes renovables y almacenarlo de forma segura. El ácido fórmico (HCOOH), un producto derivado de la descomposición térmica de la biomasa, se presenta como una molécula muy atractiva con un alto potencial para almacenar hidrógeno debido a su elevada densidad energética, su estabilidad y su baja toxicidad [1]. La deshidrogenación de ácido fórmico en medio líquido usando catalizadores basados en metales nobles (Pd, Pt, Au, Ru y Ag) permite producir hidrógeno de forma eficiente a temperaturas moderadas de 50°C [2]. Nuestros estudios preliminares y la mayoría de los trabajos publicados sugieren que los catalizadores basados en Pd son los más activos en esta reacción, aunque existe todavía mucha controversia sobre el efecto de algunos parámetros como el tamaño de partícula, el soporte, el pH del medio líquido, la velocidad de agitación, temperatura, etc. Aunque estamos llevando a cabo un estudio detallado sobre la influencia de todas estas variables, aquí presentamos una parte de este estudio en el que analizamos como afecta a la actividad catalítica el tipo de soporte y la carga de metal. Para ello, hemos seleccionado una serie de catalizadores de Pd soportado sobre alúmina y carbón activo usando cargas de un 2% y un 10% de metal.

2. Experimental

Preparación

Los catalizadores se prepararon usando el método de impregnación a humedad incipiente empleando como soporte una alúmina comercial PURALOX-SASOL y un carbón activo comercial de SIGMA-ALDRICH. Estos soportes fueron impregnados con una disolución acuosa de acetato de paladio (II) con la concentración adecuada para obtener una carga del 2 wt.% y el 10 wt.% en el caso de la alúmina y del 2 wt.% en el caso del carbón activo (Sigma-Aldrich). Posteriormente, fueron secados en la estufa a 100 °C y calcinados a 350 °C en una atmósfera N₂/H₂ (50:50) durante 1 h. Como referencia, se utilizó un catalizador comercial con un 10 wt.% de Pd soportado en carbón activo (Alfa Aesar).

Actividad catalítica

Las medidas de actividad catalítica se realizaron en un matraz de fondo redondo acoplado a un refrigerante para evitar la evaporación de ácido fórmico usando las siguientes condiciones: 100 mL de solución acuosa 1M HCOOH, agitación constante de 570 rpm, 50 °C de temperatura, y 100 mg de catalizador. Además un flujo constante de N₂ de 100 min⁻¹ fue alimentado al sistema para arrastrar los gases formados y al

mismo tiempo servir como patrón interno para analizar “on-line” el H₂ y el CO usando un micro-GC equipado con una columna MS-5A, y el CO₂ con un analizador VAISALA.

3. Resultados y discusión

La **Tabla 1** presenta los resultados catalíticos obtenidos en los cuatro catalizadores estudiados. Para poder hacer una comparación global, se estimó la frecuencia de “turnover”. De forma general, se observa que los catalizadores basados en soportes carbonosos son más activos que los basados en alúmina. Por otro lado, puede observarse que una carga mayor de Pd en ambos soportes incrementa el volumen total de hidrógeno producido aunque una carga más pequeña aumenta la actividad catalítica. Este hecho podría estar relacionado con la dispersión metálica, que está favorecida a cargas menores de metal.

Catalizador	Wt.% Pd	Volumen total H ₂ producido (L)	TOF (h ⁻¹)
10% Pd/C (comercial)	10%	0.29	77
2% Pd/C	2%	0.15	193
10% Pd/Al ₂ O ₃	10%	0.15	40
2% Pd/Al ₂ O ₃	2%	0.04	52

Tabla 1. Resultados de actividad catalítica en los catalizadores preparados y el catalizador comercial

Para comprender mejor las diferencias observadas entre ambos soportes hay que considerar las propiedades ácido-base del soporte y su carácter hidrofóbico/hidrofílico. De forma general, es bien sabido que los soportes básicos favorecen las reacciones de deshidrogenación y los soportes ácidos favorecen las reacciones de deshidratación. La alúmina, que es un soporte ácido, podría estar favoreciendo reacciones de deshidratación en las que se genera CO que bloquearía los sitios activos de Pd. Esto requiere un estudio más exhaustivo que estamos llevando a cabo mediante caracterización pre- y post-reacción. Por otro lado, el carácter hidrofílico del material juega un papel muy importante en el caso de los carbones, ya que la dispersión del catalizador en el medio de reacción está afectada por esta variable. Para entender este efecto estamos llevando a cabo otro estudio en el que se analizan carbones con diferente grado de hidrofiliidad así como diferentes disolventes. Aparentemente, un mayor grado de hidrofiliidad debería incrementar la actividad catalítica en medio acuoso.

4. Conclusiones

En este estudio preliminar, hemos estudiado la influencia del soporte y de la carga metálica de Pd usando dos soportes muy diferentes entre sí: alúmina y carbón activo. Los resultados indican que los catalizadores soportados sobre carbono son más activos y que cargas pequeñas de Pd mejoran la actividad catalítica intrínseca. Aparentemente, el catalizador basado en alúmina podría estar desactivándose por envenenamiento del Pd con CO producido a partir de la reacción de deshidratación de fórmico sobre los centros ácidos de la alúmina.

Referencias

1. M. Yadav, Q. Xu, Energy Environ. Sci. 5 (2012) 9698–9725.
2. K. Tedsree, CWA Chan, S. Jones, Q. Cuan, WK. Li, XQ. Gong. Science 332 (2011) 224-228.

Operating conditions and catalyst design for Power-to-Gas technology

I. García-García*, V.L. Barrio, J.F. Cambra

Faculty of Engineering (UPV/EHU), Alameda Urquijo s/n, Bilbao 48013, Spain

*Corresponding author: ikergarcia0@gmail.com

1. Introduction

In order to develop a renewable energy system, energy storage technologies that improve the flexibility of the system ^{1,2} must be also developed. Among the different storage technologies, Power-to-Gas (PtG) is a promising alternative. PtG takes advantage of the excess of electricity produced from renewable energy sources to produce hydrogen via water electrolysis, this hydrogen can react with carbon dioxide to produce methane. The main advantage of using methane instead of hydrogen as a chemical energy carrier is that it can be directly injected into the existing natural gas grid ³. In this work, the most suitable operating conditions for the methanation process on fixed bed reactors, including operating pressure and catalyst calcination temperature, were studied. Once these conditions were determined, nickel based catalysts were synthesized over different supports. Nickel was selected as the active metal as it has proved, like several group VIII B metals ⁴⁻⁷, to be an active metal which is also cheap.

2. Experimental

All the catalysts were prepared by incipient wetness impregnation method (IWI), mixing a solution containing the metallic precursor and the support in an appropriate ratio to obtain the desired metal loading (13 wt % Ni). Different series of catalysts can be distinguished: i) supported on Al₂O₃, calcined at different temperatures (573, 673 and 773 K) to analyze the effect of the calcination temperature on the catalyst and ii) synthesized over different supports like SiO₂, SBA-15, Cr-Zr modified alumina, sepiolite or paval.

The synthesized catalysts were characterized by different techniques like CO chemisorption, ICP-OES, N₂ adsorption-desorption isotherms, H₂-TPR, NH₃-TPD, TEM, XPS and XRD.

The activity tests were performed in a bench-scale plant (PID Eng&Tech), using a stainless steel fixed bed reactor. The reactor (0.4 cm i.d. and 30 cm length) was electrically heated in a furnace. The catalysts were reduced in situ in the reactor before the activity tests, at 1073 K during 4 h, using a mixture of N₂ and H₂ in a 3:1 ratio. During the reaction step H₂ and CO₂ were fed in a 4:1 ratio with a weight hourly space velocity of 33.5 g_{feed}/(g_{cat} h). Tests were carried out in a temperature range of 573-773 K, maintaining each temperature during 90 min and then increased 50 K. The produced liquid (water) was condensed and the gas was analysed online using a Varian CP-4900 MicroGC equipped with a high sensitivity TCD and two columns. Methane yield was the most important calculated parameter, in order to study the ability of the catalyst to enhance the production of methane.

3. Results and discussion

Three nickel-alumina catalysts were calcined at different temperatures in order to determine the most suitable calcination temperature. Results obtained are presented in Figure 1. Analysis of the calcination temperature. As it can be seen, the catalyst calcined at the medium temperature (673 K) presented the

highest activity. At temperatures above 673 K all of them were close to the thermodynamic equilibrium so they could not be compared.

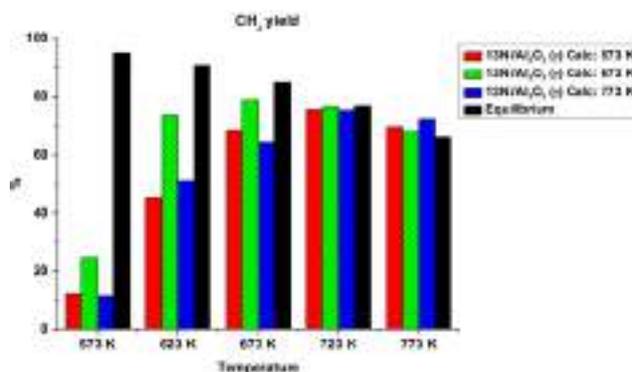


Figure 1. Analysis of the calcination temperature.

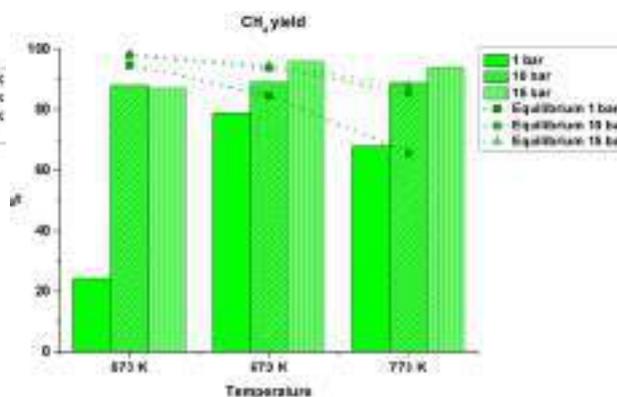


Figure 2. Analysis of the operating pressure.

Once 673 K was determined as the most suitable calcination temperature, this catalyst was tested at different pressures (1 bar, 10 bar and 15 bar). Results obtained are presented in Figure 2. Analysis of the operating pressure. As it can be seen, increasing the pressure from 1 bar to 10 bar increases the activity to values close to the equilibrium, while the difference between operating at 10 bar or 15 bar is almost negligible. Thus, 10 bar was selected as the most suitable operating pressure. Regarding to the use of different supports, the most promising results were achieved by Cr-Zr modified alumina and sepiolite.

4. Conclusions

For nickel based catalysts, 673 K was determined as the most suitable calcination temperature. Increasing the operating pressure from 1 bar to 10 bar improves the catalytic activity, while further increasing does not have a remarkable effect. Among all the different supports tested, modified alumina and sepiolite presented promising results for the PtG technology.

References

- Vandewalle, J., Bruninx, K. & D'haeseleer, W. Effects of large-scale power to gas conversion on the power, gas and carbon sectors and their interactions. *Energy Convers. Manag.* **94**, 28–39 (2015).
- Gallo, A. B., Simões-Moreira, J. R., Costa, H. K. M., Santos, M. M. & Moutinho dos Santos, E. Energy storage in the energy transition context: A technology review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **65**, 800–822 (2016).
- Reiter, G. & Lindorfer, J. Global warming potential of hydrogen and methane production from renewable electricity via power-to-gas technology. *Int. J. Life Cycle Assess.* **20**, 477–489 (2015).
- Ahmad, W., Al-Matar, A., Shawabkeh, R. & Rana, A. An experimental and thermodynamic study for conversion of CO₂ to CO and methane over Cu-K/Al₂O₃. *J. Environ. Chem. Eng.* **4**, 2725–2735 (2016).
- Pan, Q., Peng, J., Sun, T., Wang, S. & Wang, S. Insight into the reaction route of CO₂ methanation: Promotion effect of medium basic sites. *Catal. Commun.* **45**, 74–78 (2014).
- Westermann, A. *et al.* Insight into CO₂ methanation mechanism over NiUSY zeolites: An operando IR study. *Appl. Catal. B Environ.* **174–175**, 120–125 (2015).
- Graça, I. *et al.* CO₂ hydrogenation into CH₄ on NiHNaUSY zeolites. *Appl. Catal. B Environ.* **147**, 101–110 (2014).

Efecto de la presión parcial en la oligomerización de 1-buteno para la producción de combustibles sobre un catalizador de zeolita HZSM-5

M.Díaz*, E.Epelde, A.Ateka, A.T.Aguayo, J.Bilbao

Departamento de Ingeniería Química, Universidad del País Vasco UPV-EHU, Apartado 644, 48080 Bilbao

*Autor principal: marta.diaz@ehu.es

1. Introducción

La oligomerización de olefinas ligeras se presenta como una interesante oportunidad para la producción de combustibles (gasolina y diesel)¹. Las olefinas ligeras se obtienen principalmente del craqueo catalítico en las refinerías. Existen también rutas más sostenibles para la producción de las olefinas como pueden ser los procesos MTO (metanol a olefinas), DTO (dimetil éter a olefinas)², así como rutas a partir de la biomasa, residuos y CO₂. En este trabajo se ha estudiado la oligomerización de 1-buteno ya que actualmente es un excedente en el mercado por el descenso en la producción del metil terc-butil éter (MtBE) como aditivo en las gasolinas. Concretamente se ha estudiado el efecto de la presión parcial del reactivo sobre la conversión del mismo y el rendimiento de la fracción gasolina.

La zeolita HZSM-5, debida a sus propiedades químicas y físicas, se considera un catalizador adecuado para la oligomerización del 1-buteno. Así, en este trabajo se ha empleado una zeolita HZSM-5 de acidez elevada con el objetivo de maximizar la producción de gasolina (C₅-C₁₂) y atenuar la deposición de coque.

2. Experimental

El catalizador se ha preparado partiendo de una zeolita HZSM-5 (Zeolist Int.) de relación SiO₂/Al₂O₃=30 y se ha aglomerado con pseudoboehmita (30 % en peso) y con Al₂O₃ (20 % en peso) para aportar a las partículas de catalizador una matriz con meso y macroporos así como una mayor resistencia mecánica.

Las propiedades físicas de los catalizadores, tanto el fresco como los usados, han sido caracterizadas mediante adsorción-desorción de N₂. La acidez total y fuerza acida del catalizador fresco se ha medido mediante DSC-TPD de amoníaco y la naturaleza de los centros ácidos mediante FTIR de piridina. En la Tabla 1 se recogen las propiedades de la zeolita y del catalizador final obtenido por aglomeración.

Tabla 1. Propiedades físico-químicas de la zeolita y catalizador de HZSM-5.

	Zeolita HZSM-5	Catalizador HZSM-5
S_{BET} (m²/g)	419	266
V_{micr} (cm³/g)	0.13	0.05
Acidez total (mmolNH₃/g)	0.70	0.32
Fuerza acida (KJ/mol NH₃)	125	130
Relación Br/Lw	4.3	1.6

Los experimentos se han llevado a cabo en un reactor catalítico de lecho fijo isoterma con las siguientes condiciones de operación: Temperatura, 275 °C; Presión, 1.5 bar; presión parcial de 1-buteno, 25-100 %; tiempo espacial, 6 g_{catalizador}h (mol CH₂)⁻¹; caudal, 10 ml min⁻¹, tiempo de reacción, 10 h. Los productos gaseosos de reacción se han analizado en línea en un cromatógrafo de gases (Micro-GC Agilent 3000) y los líquidos obtenidos en un cromatógrafo de gases GC-FID.

3. Resultados y discusión

En la Figura 1.a se recoge el efecto de la presión parcial de 1-buteno sobre el rendimiento de gasolina y la conversión de 1-buteno. Se puede observar como al aumentar la presión parcial del reactivo aumenta su conversión y el rendimiento de la fracción gasolina, alcanzándose el máximo de todos los índices cuando se opera con una presión parcial de 1-buteno del 100 %. En la Figura 1.b se recoge la evolución con el tiempo de reacción de la conversión de 1-buteno y del rendimiento de los productos obtenidos. Durante la primera hora de reacción se produce la desactivación más acusada del catalizador, donde el rendimiento de gasolina cae exponencialmente de un 60 % a un 35 %. A medida que la reacción avanza, se observa que la conversión y el rendimiento de los productos llegan a un estado de pseudoequilibrio.

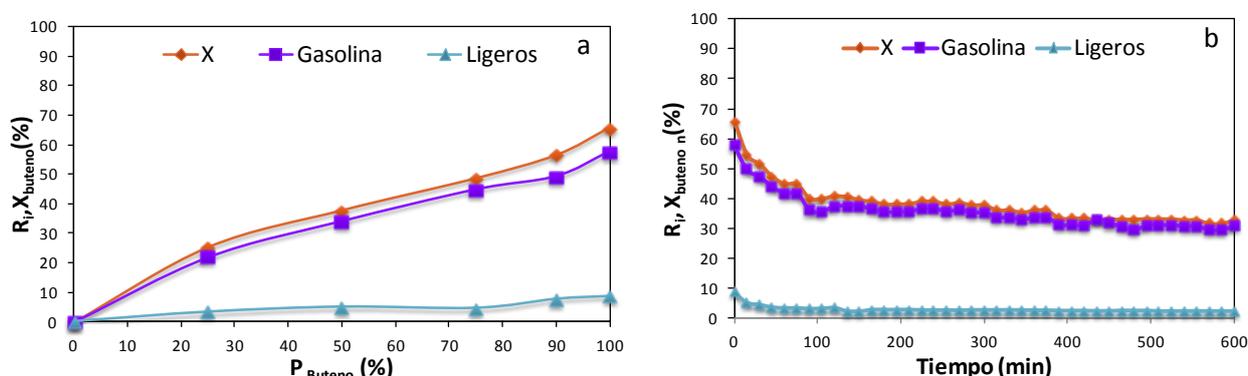


Figura 1. Efecto de la presión parcial de 1-buteno sobre el rendimiento de productos y de la conversión de 1-buteno a tiempo cero (a), evolución del rendimiento de productos y de la conversión de 1-buteno con el tiempo de operación operando con una presión parcial de buteno de 100% (b).

Estos resultados ponen de manifiesto la posibilidad de obtener combustibles de automoción a partir de 1-buteno en un proceso a presión atmosférica y temperaturas moderadas. También, se ha observado que el catalizador de zeolita HZSM-5 puede ser regenerado, ya que la pérdida de actividad se produce por la deposición de coque (2.5 % peso) que aumenta ligeramente con la presión parcial de 1-buteno.

4. Conclusiones

Este estudio explora la posibilidad de obtener gasolina a partir de la oligomerización de 1-buteno, lo que proporciona una opción para revalorizar dicha corriente, actualmente con una baja demanda en comparación con el resto de olefinas ligeras (etileno y propileno). En base a los resultados obtenidos, se puede concluir que la zeolita HZSM-5 resulta adecuada para el proceso de oligomerización de 1-buteno.

Agradecimientos

Este trabajo se ha realizado con la financiación del Ministerio de Economía y Competitividad (Proyecto CTQ2013-46173-R), Fondos FEDER, del Gobierno Vasco (Proyecto PRE-2014-1-344) y de la UPV/EHU (UFI 11/39).

Referencias

1. A. Coelho, G. Caeiro, M.A.N.D.A. Lemos, F. Lemos, F. Ramôa Ribeiro, *Fuel*.111, (2013) 449-460.
2. P. Pérez-Uriarte, M. Gamero, A. Ateka, M. Díaz, A.T. Aguayo, J. Bilbao, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 1513-1521

Desarrollo de catalizadores basados en Rh para la producción de gas de síntesis a partir de biogás mediante reformado seco y oxidación parcial

Andrea Navarro^a, Inés Reyero^{a,b}, Ainara Moral^a, Vigni V. González^a, Fernando Bimbela^{a,b}, Luis M. Gandía^{a,b,*}

^a Grupo de Reactores Químicos y Biorreactores, Departamento de Química Aplicada, Universidad Pública de Navarra, Pamplona, 31006, España

^b Institute for Advanced Materials (InaMat), Universidad Pública de Navarra, Pamplona, 31006, España

*Autor principal: lgandia@unavarra.es

1. Introducción

El auge experimentado en el desarrollo del tratamiento anaerobio de los residuos sólidos orgánicos y de las aguas residuales ha originado un incremento en la producción de biogás en las últimas décadas. El biogás consiste en una mezcla principalmente constituida por CH₄ y CO₂. Existen diversas alternativas para su aprovechamiento, incluyendo su utilización para la obtención de gas de síntesis (CO + H₂), que es una alternativa muy prometedora puesto que permite valorizar simultáneamente CH₄ y CO₂.

Los procesos de reformado seco para la producción de gas de síntesis han sido muy estudiados con catalizadores de Ni, debido a su elevada actividad y moderado coste. Sin embargo, estos catalizadores presentan el gran inconveniente de su rápida desactivación por depósito de coque. Una alternativa es el desarrollo de catalizadores basados en metales nobles, como Rh y Pt, que presentan una mayor resistencia a la coquización y muy elevada actividad.

Con la intención de superar las complicaciones del reformado seco, como su naturaleza fuertemente endotérmica y la desactivación del catalizador, se plantea combinar los procesos de reformado seco con la oxidación parcial mediante la incorporación a la alimentación de pequeñas cantidades de O₂, proceso que se denomina habitualmente reformado combinado u “oxy-CO₂ reforming”.

El objetivo general de este trabajo es el desarrollo de catalizadores eficientes para la producción de gas de síntesis a partir de biogás mediante procesos combinados de reformado seco y oxidación parcial. Entre los objetivos específicos se incluyen el estudio del efecto del método de preparación de catalizadores con bajo contenido en Rh y el efecto de la adición de O₂ en la alimentación sobre la actividad, selectividad a gas de síntesis y estabilidad, más concretamente, sobre la conversión de CH₄ y sobre el rendimiento a H₂ y CO.

2. Experimental

Se prepararon catalizadores de 0,5 % Rh/Al₂O₃ por el método de impregnación a humedad incipiente. Los sólidos obtenidos se secaron a 105 °C, y una parte se calcinó a 750 °C durante 6 h, para su comparación con el catalizador sin calcinar y con un catalizador de 0,5 % Rh/Al₂O₃ comercial (Johnson Matthey). Se caracterizaron los catalizadores mediante diferentes técnicas como: adsorción de N₂, reducción a temperatura programada, quimisorción de CO y difracción de rayos X.

Los diferentes experimentos se llevaron a cabo en un reactor tubular de lecho fijo (diámetro interno de 8 mm) a presión atmosférica. El análisis de los gases se realizó en línea mediante un cromatógrafo de gases equipado con un detector de conductividad térmica. La alimentación consistió en una mezcla sintética de gases compuesta por 54 % CH₄, 40 % CO₂ y 6 % N₂ en moles, a la que se añadió cierta cantidad de aire sintético

(21 % O₂) en algunos experimentos. Las reacciones se llevaron a cabo a una temperatura de 700 °C, con una relación molar O₂/CH₄ en la alimentación entre 0 y 0,45 y con unas velocidades espaciales de 30 y 150 L N CH₄/(g_{cat}·h).

3. Resultados y discusión

En primer lugar se ha estudiado el efecto de la etapa de calcinación del catalizador tras su impregnación, realizando ensayos de actividad catalítica en condiciones de reformado seco (O₂/CH₄ = 0). Utilizando una velocidad espacial de 30 L N CH₄/(g_{cat}·h), el catalizador comercial permitió alcanzar valores de conversión de CH₄ cercanos al equilibrio termodinámico. Se ha comparado la actividad de los distintos catalizadores a una velocidad espacial de 150 L N CH₄/(g_{cat}·h). En la Figura 1 se presentan los resultados obtenidos para la evolución de la conversión de CH₄ con el tiempo. Se puede observar que la calcinación del catalizador resulta perjudicial para la actividad, mientras que el catalizador preparado en el laboratorio sin calcinar proporciona unos resultados similares a los del catalizador comercial.

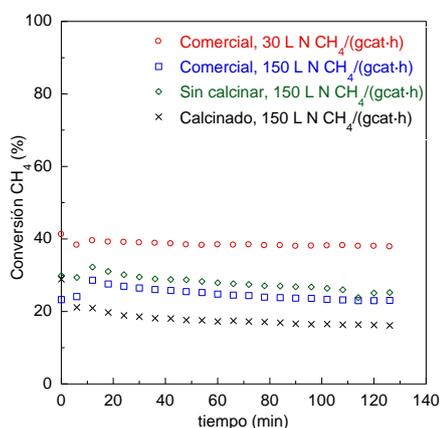


Figura 1. Efecto de la calcinación del catalizador.

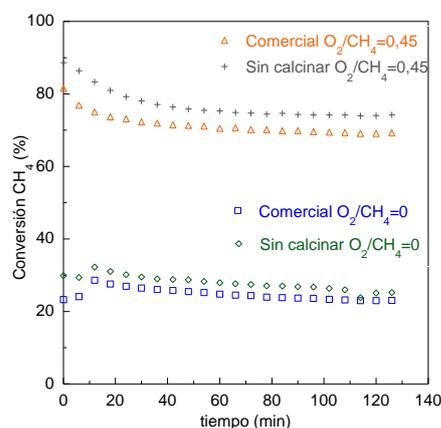


Figura 2. Efecto de la adición de O₂.

También se ha estudiado la influencia de la incorporación de O₂ en la corriente de biogás alimentada. En la Figura 2 se presenta la evolución de la conversión de CH₄ con el tiempo para los catalizadores comercial e impregnado sin calcinar a una velocidad espacial de 150 L N CH₄/(g_{cat}·h) y unas relaciones molares de O₂/CH₄ de 0 y 0,45. Se puede comprobar el efecto positivo de la adición de O₂ en la alimentación sobre la actividad catalítica, que se traduce un notable aumento en la conversión de CH₄. Por lo que respecta a los rendimientos a H₂ y CO, la adición de O₂ en la alimentación implica un leve descenso en ambos casos comparado con los ensayos de reformado seco. Sin embargo, la relación molar H₂/CO promedio se ve mejorada (H₂/CO = 1,5).

4. Conclusiones

Los catalizadores basados en Rh permiten lograr elevadas conversiones de metano en el reformado combinado de biogás para la obtención de gas de síntesis, gracias a la adición de pequeñas cantidades de O₂ en la alimentación, mostrando una buena estabilidad catalítica incluso a velocidades espaciales elevadas.

Agradecimientos

Los autores desean expresar su gratitud al Ministerio de Economía y Competitividad (ENE2015-66975-C3) y al Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) por la financiación del presente trabajo, así como por las ayudas pre-doctorales para la Formación de Personal Investigador concedidas a Andrea Navarro y a Ainara Moral. También se agradece a la Universidad Pública de Navarra la ayuda pre-doctoral concedida a Vigni Virginia González.

Assessment of ion exchange resins as catalysts for the transformation of fructose with butanol into butyl levulinate

E. Ramírez,^a C. Fité,^a M. Iborra,^a J. Tejero,^{a,*} F. Cunill,^a

^aChemical Engineering and Analytical Chemistry Department, University of Barcelona, 08028-Barcelona, Spain

*Corresponding author: E-mail address: jtejero@ub.edu

1. Introduction

Directive 2009/30/EC sets in European fuels a maximum oxygen content of 15% obtained from biomass by 2020. The search for economical processes to obtain biomass-derived oxygenates is therefore an engaging task. Butyl levulinate (BL) is a second generation oxygenate that can be blend in commercial diesel because its favorable cold flow properties and its boiling point is located within the low part of the diesel distillation curve. Levulinic acid (LA) esterification with 1-butanol (BuOH) yields BL. LA is a platform chemical that can be obtained from lignocellulose hydrolysis. Because pure LA is an expensive raw material, to use carbohydrates obtained from lignocellulose hydrolysis (i.e. fructose) is a more affordable alternative route to produce BL. Over acid catalysts, fructose is converted into 5-hydroxymethylfurfural (HMF) and LA, which reacts with 1-butanol to give the ester. Nowadays, 1-butanol is produced from biomass, and consequently, BL can be considered as a biofuel.

2. Experimental

The reaction has been carried out in a batch stirred tank reactor at 120°C and 20MPa, in the presence of an acidic ion exchange resin. Since BuOH and water are partially miscible, initial homogeneous feed consisted of 60 mL of a BuOH and 19 mL of water (molar ratio BuOH/water: 1.24) and 1.5 g of fructose (molar ratio BuOH/F: 79). Once the liquid was at the desired temperature, 1 g of catalyst (catalyst loading 1.7%) previously dried overnight at vacuum and 100°C was injected into the reactor, and in 8-hour experiments, liquid samples were taken hourly. The samples were analysed by means of both HPLC to determine fructose, HMF, LA and acid formic (FA), and GC to determine BuOH, water, BL, butyl formate (BF) and butoxymethylfurfural (BMF) and acid formic (FA). The ion exchange resins used as the catalyst are Dowex 50Wx2 (D2), Dowex 50Wx4 (D4), Amberlyst 39 (A39), Amberlyst 36 (A16) and Amberlyst 15 (A15), with particle diameter 100-200 mesh.

3. Results and discussion

Figure 1 shows a typical experiment conducted over Dowex 50Wx2. As seen, fructose decomposes readily and the conversion is almost complete after 8-h. HMF is readily formed to reach a maximum yield of 48.5% after 1h. Subsequently, HMF decomposes almost completely after 8h (yield 4.0%). BMF, LA and BL are formed progressively over time to reach 38.9, 10.3 and 42.4% yield, respectively. It is to be noted that BMF reaches also a smooth maximum at 6 h. This behavior agrees with a series-parallel scheme reaction where:

- 1) Fructose dehydrates to HMF
- 2) HMF reacts with BuOH to give BMF, followed by the subsequent alcoholysis of the ether to BL and BF¹
- 3) HMF rehydrates to LA and FA. Subsequently both acids esterify to BL and BF,² respectively

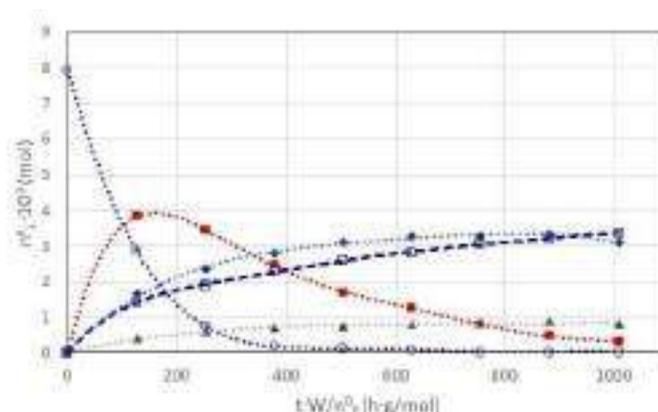


Figure 1. Number of moles produced as a function of the contact time (o, furfural; ■, 5-HMF; □, BL; ▲, AL; ◆, BMF). Catalyst D2

After 8h of reaction, the liquid reaction medium is slightly brown, but no dark solids (humins) are observed. Noticeable amounts of BF and FA are also formed as secondary products. A large amount of BMF remains in the reaction medium after 8 h of reaction (yield: 38.7%). Consequently, it is expected that larger amount of butyl levulinate would be produced on increasing the reaction time.

Table 1 shows the results obtained over all tested catalysts. As seen, D2 and A39 are the best catalysts in terms of BL yield, and the BL production is lower at increasing crosslinking degree of resins. As tested catalysts have similar acid capacity, the different behavior can be explained because their different morphology in swollen state. Both BuOH and water swell the resin in such a way that the higher swollen volume the higher production of BMF and BL. A key catalyst property is the density of acid sites in the swollen polymer ($[H^+]/V_{sp}$). From data of Table 1 an almost linear relation between BL yield (Y_F^{BL}) and $[H^+]/V_{sp}$ is observed, what indicated that the best catalysts (i.e. D2) are those with lower values of the parameter $[H^+]/V_{sp}$.

Table 1. Properties of tested catalysts and results obtained. $[H^+]$: acid capacity; V_{sp} : specific volume of the swollen polymer (estimated from ISEC data).

Catalyst	$[H^+]$ meq/g	DVB (%)	S_{BET} m^2/g	V_{sp} cm^3/g	$[H^+]/V_{sp}$ meq/ cm^3	X_F (%)	Y_F^{HMF} (%)	Y_F^{BMF} (%)	Y_F^{LA} (%)	Y_F^{BL} (%)
D2	4.98	2	0	2.68	1.86	99.93	4.06	38.9	10.3	42.4
D4	4.95	4	0	1.92	2.58	99.92	20.7	35.1	12.9	34.2
A39	4.81	8	0.1	1.64	2.93	99.87	9.83	36.4	11.4	41.2
A16	4.80	12	1.85	1.14	4.23	99.95	21.9	28.0	13.3	33.6
A15	4.81	20	42	0.62	7.77	99.9	37.4	24.8	11.1	25.8

4. Conclusions

Ion exchange resins are suitable catalysts for butyl levulinate production. Highly swollen resins show the best performance in water-alcohol reaction media.

References

1. B. Balakrishnan, E.R. Sacia, A.T. Bell, Green Chem. 14 (2012) 1626-1634.
2. A. Demolis, N. Essayem, F. Rataboul, ACS Sust. Chem. Eng. 2 (2014) 1338-1352

Elucidation of the Role of Tungsten Oxide in the Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,3-Propanediol

S. García-Fernández,^{a,*} I. Gandarias,^a J. Requies,^a F. Soulimani,^b P.L. Arias,^a B.M. Weckhuysen,^b

^a Department of Chemical and Environmental Engineering, Faculty of Engineering, University of the Basque Country (UPV/EHU), Alameda Urquijo Street s/n, 48013 Bilbao, Spain

^b Inorganic Chemistry and Catalysis, Debye Institute for Nanomaterials Science, Utrecht University, Universiteitsweg 99, 3584 CG Utrecht, The Netherlands.

*Corresponding author: sara.garciaf@ehu.eus

1. Introduction

The C–O bond hydrogenolysis of glycerol to propanediols is one of most promising processes in the valorisation of glycerol. Among the two propanediols that can be obtained, 1,3-propanediol (1,3-PDO) is commercially the most valuable. Moreover, the 1,3-PDO is still produced from fossil feedstock and, therefore, the catalytic glycerol hydrogenolysis could be an attractive and greener alternative to the current petroleum-based manufacturing. Unfortunately, the formation of 1,2-propanediol (1,2-PDO) is thermodynamically more favoured, and yields > 90 % have been reported to date.¹ The selective production of 1,3-PDO requires the use of catalytic systems highly selective for the C–O cleavage of the secondary hydroxy group of glycerol instead of the primary one. So far, the most effective approach in aqueous phase is the combination of a highly reducible noble metal with an oxophilic metal.² The highest yield of 1,3-PDO to now (66 %) was reported by Kaneda et al.³ using Pt and WO₃ supported on “boehmite” catalyst. In spite of these results, the role of tungsten oxide remains unclear. In the present work, the glycerol hydrogenolysis was studied in real time by *in-situ* attenuated total reflection infrared (ATR-IR) spectroscopy, using Pt/WO_x/Al₂O₃ catalysts. Moreover, the *ex-situ* ATR-IR spectroscopy was applied to study the adsorption modes of glycerol on different catalyst surfaces. Finally, the combination of the results obtained by these spectroscopic techniques with a kinetic study and the use of different reacting atmospheres led to a better understanding of the key role of the tungsten oxide in the reaction.

2. Experimental

The Pt/WO_x/Al₂O₃ catalysts were prepared by sequential wetness impregnation.⁴ The resulting catalysts (xPt_yWAl) were reduced at 300 °C prior to the activity tests. The *in-situ* ATR-IR measurements were conducted in a ReactIR 45m FT-IR spectrometer with a MCT detector. The silicon crystal used as internal reflection element (IRE) was coated with a 9Pt8WAl layer. Typically, 20 mL of glycerol aqueous solution (5–30 wt%) and 0.166 g_{catalyst}·g⁻¹_{glycerol} were placed in the autoclave and the reaction was conducted at 200 °C and 45 bar of H₂ for 16 h. Then, the autoclave was cooled down to room temperature and the liquid sample was analysed in a GC-TCD-FID (7890 A, Agilent Technologies) equipped with a MetaWax capillary column. The *ex-situ* ATR-IR spectroscopy was carried out in a TENSOR 37 (Bruker) equipped with a horizontal ATR accessory (FastIR from Harrick), a MCT detector and a zinc selenide IRE. The catalyst was immobilized on the IRE and a drop of glycerol aqueous solution was deposited over the catalyst surface. ATR-IR spectra were recorded at 4 cm⁻¹ and 64 scans per spectrum (4000–650 cm⁻¹ region).

3. Results and discussion

The *ex-situ* ATR-IR spectra of glycerol on the Al support (see Figure 1B) reveal that the 1° v(CO) mode of the glycerol undergoes the highest shift related to the modes of bulk glycerol (from 1040 to 1028 cm⁻¹). Since it occurs regardless of the presence of tungsten oxide (see Figure 1B), it can be concluded that the glycerol adsorption occur through the 1° OH group/s of glycerol over both aluminum and tungsten oxide sites. In addition to this, when glycerol is adsorbed on the 8WAl the 1° v(CO) band became weaker and a new broad band at 1089 cm⁻¹ appeared, whereas the 2° v(CO) remained at the same position (1114 cm⁻¹). This fact suggests a stronger interaction between the 1° OH group/s of glycerol when tungsten oxides are present.

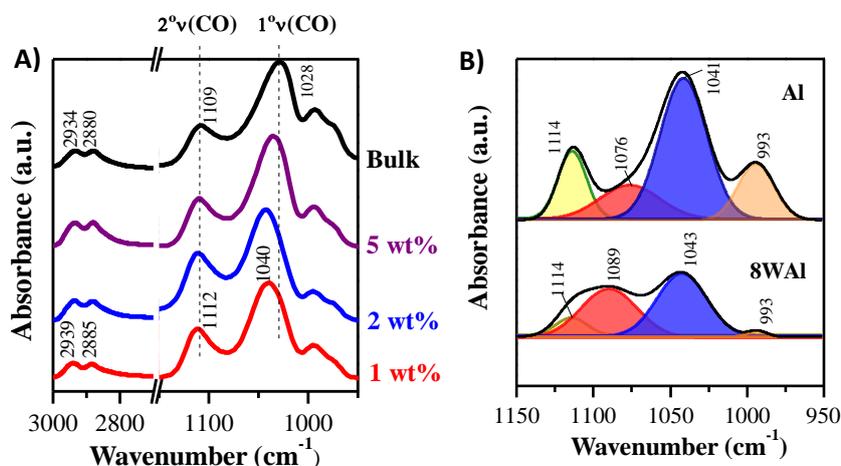


Figure 1. *Ex-situ* ATR-IR spectra of the different glycerol loadings (1-5 wt %) on Al support after the removal of water by high vacuum, and the spectra of the bulk glycerol directly loaded on the IRE (A). Comparison between the ATR-IR spectra of 1 wt % glycerol in water loaded on Al and 8WAl, after the water spectrum was subtracted (B).

The *in-situ* ATR-IR spectra (not shown) demonstrate the high competition for the same catalytic active sites between glycerol and the PDO. Moreover, the experiments carried out under N₂ atmosphere revealed the instability of 1,3-PDO when hydrogen is not readily available.

4. Conclusions

Although the glycerol adsorption seems to occur through the 1° OH group/s of glycerol over both aluminum and tungsten oxide sites, the adsorption strength seems to be stronger over the catalyst loaded with tungsten oxides. This could contribute to the stabilization of the 2° carbocation formed during the reaction, before it is subsequently hydrogenated and transformed into 1,3-PDO. Moreover, the high availability of Brønsted acid sites provided by polytungstate species and the fast hydrogenation of the 2° carbocation seem to be key parameters in the formation of 1,3-PDO.

References

1. I. Gandarias, P. L. Arias, S. G. Fernández, J. Requies, M. El Doukkali and M. B. Güemez, *Catal. Today*, 2012, 195, 22–31.
2. M. Chia, Y. J. Pagán-Torres, D. Hibbitts, Q. Tan, H. N. Pham, A. K. Datye, M. Neurock, R. J. Davis and J. A. Dumesic, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 12675–12689.
3. R. Arundhathi, T. Mizugaki, T. Mitsudome, K. Jitsukawa and K. Kaneda, *ChemSusChem*, 2013, 6, 1345–1347.
4. S. García-Fernández, I. Gandarias, J. Requies, M. B. Güemez, S. Bennici, A. Auroux and P. L. Arias, *J. Catal.*, 2015, 323, 65–75.

Cinética del Crecimiento de Nanomateriales Carbonosos sobre Espumas de Acero Inoxidable

N. Latorre, F. Cazaña, C. Royo, E. Romeo, A. Monzón*

¹Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Instituto de Nanociencia de Aragón (INA), Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, España.

*E-mail: amonzon@unizar.es

1. Introducción

Catalizadores basados en nanomateriales carbonosos (MNC), como nanofibras de carbono (NFCs), nanotubos de carbono (NTCs) o grafeno han sido utilizados con éxito, tanto como soportes como componentes activos en diversas reacciones catalíticas, convirtiéndose en catalizadores promesa de un amplio número de reacciones debido a las excepcionales propiedades de estos materiales nanocarbonosos, no encontradas en materiales convencionales. Además, el uso de estos catalizadores en forma de sistemas estructurados, basados en monolitos, espumas, membranas, fibras y otros sustratos, reduce los inconvenientes de su uso en forma de polvo, ya que se disminuye la pérdida de carga y las etapas de filtración necesarias para reciclar el sólido catalítico. Sin embargo, los sistemas estructurados suelen presentar problemas para preparar recubrimientos estables a lo largo del tiempo. En el caso de deposición de capas de nanomateriales carbonosos, una ruta alternativa al washcoating, es su síntesis directa sobre la superficie del sustrato metálico, por ejemplo, de acero inoxidable, mediante descomposición catalítica de hidrocarburos (CCVD). El objetivo de este trabajo es la optimización del crecimiento de nanomateriales carbonosos sobre sustratos metálicos estructurados. Para ello, se ha realizado un estudio cinético del crecimiento de MNCs sobre espumas de acero inoxidable mediante la descomposición catalítica de etano.

2. Experimental

La espuma de acero inoxidable (AISI 316L) fue suministrada por Goodfellow (ref: FE243825, espesor: 6.35 mm; densidad: 0.55 g/cm³; porosidad: 93%; poros/cm: 24). Para su uso en el reactor, la espuma se cortó en piezas de 10X10 mm. La composición química, medida por absorción atómica, muestra que los elevados contenidos en Fe (ca. 70 %) y Ni (ca. 11 %) permite que la espuma sea usada directamente como un catalizador para llevar a cabo la reacción de descomposición de etano.

Después de la reacción, la espuma y el nanomaterial carbonoso formado fueron caracterizados mediante TEM, SEM-EDX, XRD y espectroscopía Raman. La adherencia del recubrimiento del material nanocarbono crecido sobre la espuma fue evaluada mediante la medida de la pérdida de peso tras la exposición de la muestra a ultrasonidos. La descomposición de etano se llevó a cabo en una termobalanza (CI Electronics Ltd., model MK2, UK), lo que permite el registro continuo de la velocidad de reacción.

3. Resultados y discusión

Antes de la reacción de descomposición de etano, la espuma metálica fue activada "in-situ" mediante oxidación y reducción a temperatura controlada (800°C)¹. En la Figura 1 (izda.) se presentan el efecto de la temperatura de reacción sobre la evolución de la concentración de nanomaterial carbonoso, observándose como al aumentar la temperatura de reacción, aumenta la velocidad inicial de reacción, i.e. la pendiente inicial de las curvas C_{MNC} vs. tiempo. Sin embargo, la cantidad de MNC acumulado al cabo de 30 minutos de

reacción pasa por un máximo a 800 °C, disminuyendo la velocidad media de reacción a partir de esta temperatura. Este efecto de la temperatura es debido a la caída de la fuerza impulsora para la difusión de los átomos de carbono a través de las nanopartículas (NPs) de Fe-Ni². A temperaturas por debajo de 800°C, la acumulación de carbón amorfo encapsulante en la superficie de las nanopartículas metálicas expuesta a la fase gas impide la entrada de los átomos de carbono. Por encima de 850 °C, la formación de capas de grafito en la superficie opuesta de las NPs impide la salida de los átomos de carbono. En ambos casos se produce una caída de concentración de carbono en el interior de las NPs metálicas y por tanto de la velocidad de difusión, precipitación y de crecimiento de MNC³.

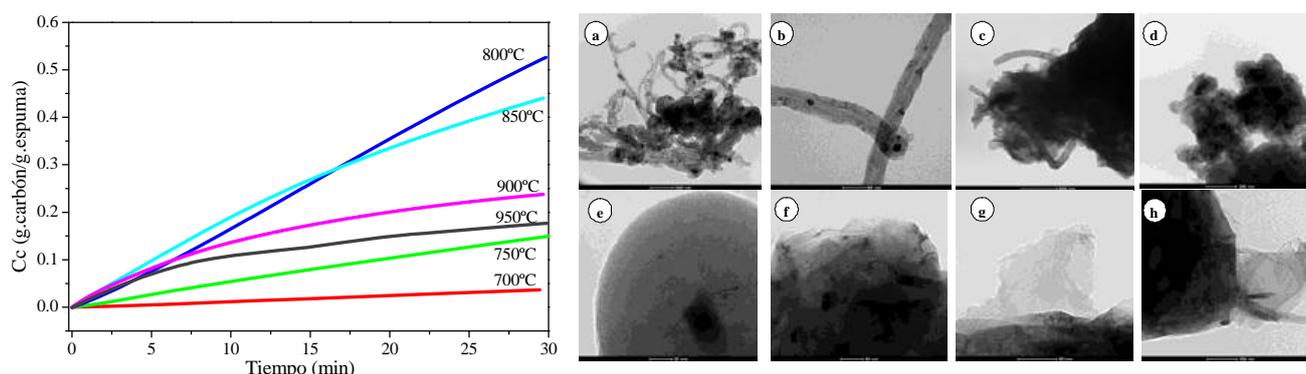


Figura 1. Influencia de la temperatura de reacción en el crecimiento de nanomaterial carbonoso (Izda.). Composición de la alimentación (NmL/min): 10 H₂/200 C₂H₆/390 N₂. Imágenes TEM tras reacción a 800 °C (a,b); y a 900 °C (c-h) (Dcha.).

Respecto al tipo del MNC formado, las micrografías TEM de la Figura 1 (dcha.) indican que a 800 °C se forman NFCs de tipo “bamboo” (diámetros ~30-40 nm) (Figura 1.a-b). Tras reacción a 900°C, aunque se observa también la formación de NFCs de tipo “bamboo” (Figura 1.c), la mayor parte del MNC es de carácter gráfitico (Figuras 1.d-e). En estas micrografías se puede observar como la capa de grafito está siendo exfoliada (Figura 1.f) formando capas no estructuradas de carbono, que evolucionan para formar grafeno y materiales de tipo FLG (“few layer graphene”) (Figura 1.g-h). Finalmente, cabe señalar que los tests de adherencia indicaron que la mayor adherencia del MNC formado fue encontrada tras someter a la espuma a oxidación, reducción y reacción a 800°C.

4. Conclusiones

Los resultados obtenidos en este estudio demuestran que, modificando la temperatura de reacción, es posible obtener MNCs tipo NFCs, grafeno o FLG, mediante descomposición catalítica de etano sobre espumas de acero inoxidable. Tanto la actividad (productividad), como la selectividad a los distintos tipos de MNCs formados dependen de las condiciones de operación. Los resultados obtenidos permiten determinar las condiciones óptimas que permiten maximizar tanto la cantidad, como la selectividad del proceso hacia el material nanocarbonoso deseado.

Referencias

1. N. Latorre, F. Cazaña, V. Sebastian, C. Royo, E. Romeo, M.A. Centeno, A. Monzón, *Catalysis Today*, 273 (2016) 41-49.
2. D. Chen, K. O. Christensen, E. Ochoa-Fernández, Z. Yu, B. Tøtdal, N. Latorre, A. Monzón, A. Holmen, *Journal of Catalysis* 229 (2005) 82–96.
3. V. Martínez-Hansen, N. Latorre, C. Royo, E. Romeo, E. García-Bordejé, A. Monzón, *Catalysis Today* 147S (2009) S71–S75.

Materiales híbridos órgano-inorgánicos (MOFs) para la degradación de contaminantes emergentes mediante fotocátalisis solar

M. Peñas-Garzon*, A. Gómez-Avilés, J. Bedia, C. Belver, J. J. Rodríguez

Sección de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Madrid, Campus de Cantoblanco, Madrid, España.

*manuel.pennas@uam.es

1. Introducción

En los últimos años se ha visto incrementado el uso de los "metal-organic frameworks" (MOFs) como catalizadores heterogéneos¹. Una de las ventajas de utilizar éstos es su gran porosidad que permite el paso de los reactantes a través de los poros, de manera que hay un mayor número de centros activos accesibles. Ciertos MOFs no poseen porosidad suficiente para permitir dicho paso de las especies reactantes a su través, pero pueden mostrar actividad catalítica, dándose la reacción en la superficie del material. En estos casos la ventaja de utilizar MOFs radica en la incorporación de metales como parte de redes tridimensionales robustas consiguiendo entornos de coordinación que de otra manera no se pueden encontrar en un medio homogéneo². En este trabajo se ha abordado la síntesis de tres MOFs diferentes basados en hierro para la eliminación de contaminantes emergentes en aguas mediante fotocátalisis solar.

2. Experimental

Se han sintetizado mediante tratamiento hidrotérmal tres MOFs diferentes basados en hierro: MIL-53, MIL-100 y MIL-101. Primeramente, se disolvió el precursor metálico en el disolvente para, a continuación, añadir el ligando (ácido tereftálico o trimésico) con agitación hasta su total disolución. Después se trasvasaron a unos reactores hidrotérmicos a presión autógena a una temperatura fija durante un tiempo. A continuación, se recuperaron por centrifugación, se lavaron con el disolvente adecuado y se secaron. Los catalizadores obtenidos se caracterizaron con diferentes técnicas y se ensayaron como fotocatalizadores para la fotodegradación de antipirina bajo luz solar simulada.

3. Resultados y discusión

De acuerdo con los difractogramas de Rayos X y la bibliografía descrita anteriormente, los tres MOFs presentan estructura cristalina. En el caso de MIL-53 y MIL-101 presentan baja porosidad y superficie específica, mientras que el MIL-100, presenta buena porosidad y una elevada superficie específica (1086 m²/g) siendo más cercanas a la descrita en bibliografía (1500 m²/g aprox.). La menor porosidad en el caso de MIL-53 y MIL-101 puede ser debida a la presencia de un exceso de ligando ocluido en su estructura. Mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) se ha observado la morfología (Figura 1) de los materiales obtenidos. El catalizador MIL-53 presenta una estructura laminar, heterogénea y compacta (Fig. 1A), de ahí, la ausencia de porosidad y la baja superficie específica. En el caso del catalizador MIL-100, se aprecia una morfología irregular constituida por partículas de pequeño tamaño (Fig. 1B). Mientras que en el caso del catalizador MIL-101 (Fig. 1C), la microscopía muestra partículas romboédricas cristalinas con pequeños huecos en la superficie.

En los ensayos de degradación de antipirina se observó que los catalizadores MIL-53 y MIL-101 no eran estables, ya que se liberaba el ligando usado en la síntesis, impidiendo así el seguimiento de la degradación. Por lo tanto, fueron descartados para su uso. Sin embargo, el catalizador MIL-100 es estable en reacción logrando alrededor de un 20% de conversión de antipirina. El estudio del comportamiento como fotocatalizador del MIL-100 fue ampliado evaluando la degradación de otros contaminantes emergentes, el acetaminofeno (paracetamol) y la atrazina (pesticida), alcanzando conversiones cercanas al 6 y 46%, respectivamente (Fig. 2A). El estudio sobre la degradación de atrazina fue ampliado analizando diversos parámetros de reacción. Se variaron las concentraciones de atrazina y de catalizador presente (Fig. 2B), llegando a alcanzar una conversión final del 60%.



Figura 1. Imágenes de microscopía electrónica de barrido del MIL-53 (A), MIL-100 (B) y MIL-101 (C).

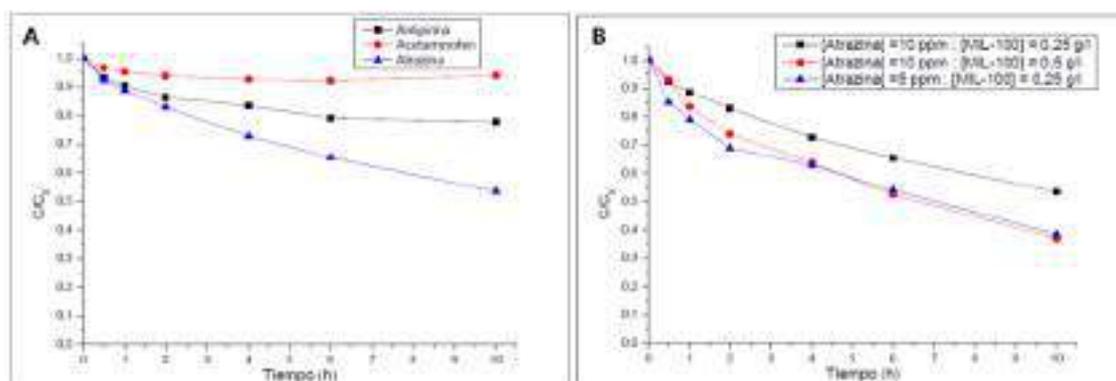


Figura 2. A) Evolución de la concentración de contaminantes (10 ppm); [MIL-100]=0.25 g/l; B) Evolución de la atrazina con el tiempo para MIL-100, a 700 W/m².

4. Conclusiones

Mediante una metodología de síntesis basada en tratamiento hidrotermal fue posible preparar diversos MOFs basados en Fe. El comportamiento de estos materiales como fotocatalizadores en la degradación de contaminantes emergentes depende de su estabilidad en agua y de la naturaleza del contaminante.

Agradecimientos: Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad, MINECO (proyecto: CTQ2016-78576-R) y por la convocatoria de proyectos de cooperación universitaria UAM-Santander con EEUU.

Referencias

1. J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38, 1450–1459.
2. F. Gándara, E. Gutiérrez-Puebla, M. Iglesias, D. M. Proserpio, N. Snežko, M. A. Monge, *Chem. Mater.* 2009, 21, 655–661.

Fotocatalizadores basados en TiO_2 soportado sobre carbones activos obtenidos mediante activación química para purificación de aguas con luz solar

M. Peñas-Garzon*, A. Gómez-Avilés, J. Bedia, C. Belver, J.J. Rodriguez

Sección de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Madrid, Campus de Cantoblanco, Madrid, España.

*manuel.pennas@uam.es

1. Introducción

La menor eficiencia que presenta el TiO_2 frente a la radiación solar se encuentra entre los principales inconvenientes para su utilización en aplicaciones fotocatalíticas con luz solar, como por ejemplo en la degradación de contaminantes emergentes. Este hecho ha permitido la apertura de nuevas líneas de investigación que tratan la modificación de las características del TiO_2 , tanto en sus propiedades superficiales como estructurales y electrónicas. Entre estas nuevas vías de investigación se encuentra el empleo de materiales carbonosos como soportes, cuya combinación con TiO_2 permita aumentar su eficiencia fotocatalítica empleando radiación solar¹.

2. Experimental

Nanopartículas de TiO_2 fueron soportadas sobre carbones activados (TiO_2/CA) para su empleo en la degradación de un colorante (rodamina B) mediante la combinación de los procesos de adsorción y degradación fotocatalítica. Los soportes carbonosos fueron preparados a partir de lignina y se procedió a su activación química por medio de tres agentes activantes diferentes como ZnCl_2 , FeCl_3 y H_3PO_4 (se ha seguido la siguiente notación para denominar las muestras: en primer lugar se indica el agente activante, seguido de un guion y la relación de impregnación, y finalizando con otro guion y la temperatura de calcinación en grados Celsius). Posteriormente a la activación del soporte carbonoso, mediante técnicas sol-gel se realizó la deposición del TiO_2 sobre el carbón activado². Finalmente se realizó un tratamiento térmico en aire, analizando el efecto de las diferentes temperaturas de calcinación sobre la morfología del material carbonoso y la estructura del TiO_2 . Los fotocatalizadores sintetizados fueron caracterizados mediante técnicas de difracción de Rayos X (DRX) y adsorción-desorción de N_2 . Finalmente, se estudió la actividad fotocatalítica bajo radiación solar simulada de los diferentes TiO_2/CA en la degradación de rodamina B.

3. Resultados y discusión

La Figura 1A recoge los difractogramas de Rayos X en función de la temperatura de calcinación cuando la activación química se realiza con H_3PO_4 . Como puede observarse en dicha figura, el empleo de altas temperaturas, 700 °C, provoca la cristalización de las fases anatasa y rutilo. Sin embargo, cuando se emplean temperaturas inferiores se logra la cristalización únicamente de fase anatasa. Es de destacar la formación de anatasa a bajas temperaturas (300 °C), con pequeños tamaños de cristal. La Tabla 1 recoge los valores de la superficie específica estimados para todas las muestras preparadas. Puede observarse como el tratamiento a 300 °C permite obtener materiales con altas superficies específicas debido a que el soporte carbonoso sufre una menor oxidación. Al aumentar la temperatura de calcinación se produce una mayor oxidación del

soporte carbonoso, reduciéndose considerablemente la superficie y porosidad del material, a la vez que aumenta el número de fases de TiO₂ cristalizada. La Figura 1B representa la evolución de la concentración del colorante rodamina B para las muestras de TiO₂/CA activadas con H₃PO₄. En ella se pueden observar como la mayor degradación del contaminante se consigue para el catalizador P-Ti-300, debido fundamentalmente a la presencia de anatasa de pequeño tamaño y a su elevada superficie específica.

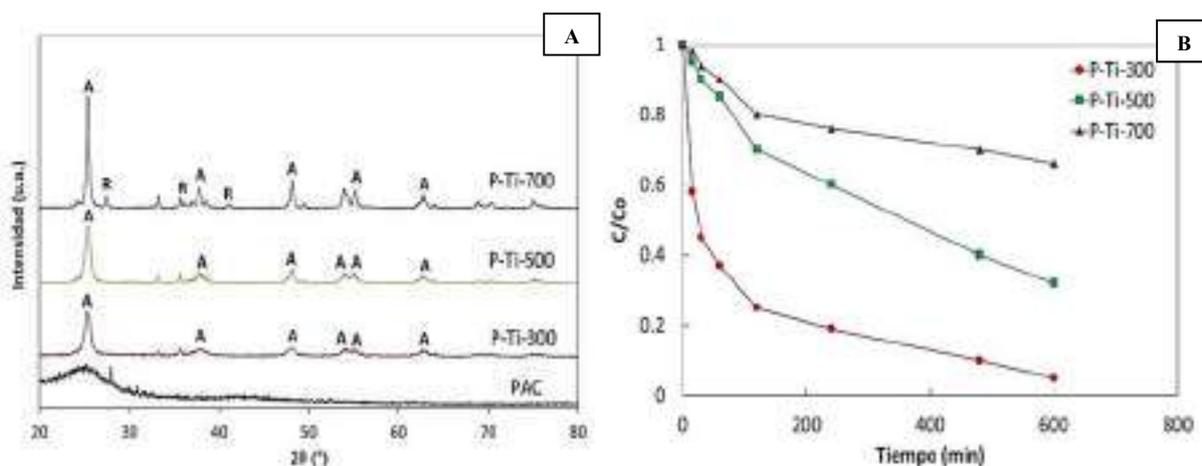


Figura 1. A) DRX de las muestras de TiO₂/CA activadas químicamente con H₃PO₄. B) Evolución de la concentración de rodamina B para las muestras de TiO₂/CA activadas con H₃PO₄.

Tabla 1. Superficie específica de las muestras TiO₂/CA activadas químicamente con H₃PO₄

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	Muestra	S _{BET} (m ² /g)	Muestra	S _{BET} (m ² /g)
SFe	750	SZn	982	SPh	366
Fe - 3 - 300	205	Zn - 3 - 300	890	P - 3 - 300	611
Fe - 3 - 500	48	Zn - 3 - 500	68	P - 3 - 500	144
Fe - 3 - 700	35	Zn - 3 - 700	22	P - 3 - 700	44

4. Conclusiones

En general, puede concluirse que la actividad fotocatalítica de los diferentes TiO₂/CA ensayados se encuentra marcadamente influida tanto por el agente activante utilizado, como por la temperatura a la que se realiza el proceso de calcinación.

Agradecimientos: Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad, MINECO (proyecto: CTQ2016-78576-R). C. Belver agradece al MINECO la concesión de un contrato Ramón y Cajal.

Referencias

1. R. Leary, A. Westwood, Carbon 49 (2011) 741-772.
2. A.J. Maira, K.L. Yeung, C.Y. Lee, P.L. Yue, C.K. Cha, J. Catal. 192 (2000) 185-196.

Estabilidad de nanopartículas de Rh soportadas sobre CaO-SiO₂, obtenidas a partir de distintas sales precursoras de Rh, en la reacción de reformado seco de metano

M. Camino Manjarrés^a, S.R.G. Carrazán^{a,*}, B. Faroldi^b, J. Múnera^b, L.M. Cornaglia^b, E. Gallegos^c, I. Rodríguez Ramos^c, ,

^a Departamento de Química Inorgánica/Facultad de Ciencias Químicas/Universidad de Salamanca, Salamanca, España.

^b Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (FIQ UNL-CONICET/Facultad de Ingeniería Química/Universidad del Litoral, Santa Fe, Argentina.

^c Grupo de Diseño Molecular de Catalizadores Heterogéneos/Instituto de Petroquímica/CSIC, Madrid, España.

*E-mail: silviag@usal.es

1. Introducción

En este trabajo se analiza el efecto que pueden ejercer tres sales precursoras de rodio diferentes, Rh(NO₃)₃, RhCl₃·3H₂O y (NH₄)₃[RhCl₆]·H₂O en la estabilidad de nanopartículas de Rh soportadas sobre CaO/SiO₂ en la reacción de reformado seco de metano. En estudios previos [1], se ha demostrado que la configuración del soporte binario con un porcentaje de CaO de 27 % en peso era la más apropiada para soportar baja carga de Rh utilizando RhCl₃·3H₂O como sal precursora de Rh, con alta actividad, estabilidad y exenta de depósitos carbonosos en la reacción de reformado seco de metano (DRM).

2. Experimental

2.1. Soporte binario CaO(27)-SiO₂: se preparó por el método de impregnación a humedad incipiente de la SiO₂ (AEROSIL 200, previamente calcinada a 900 °C) con la cantidad necesaria de Ca(NO₃)₂·4H₂O (Panreac PA) para obtener un contenido de 27 % de CaO. El soporte impregnado se dejó reposar durante 2 h y luego se secó en estufa a 80 °C toda la noche. Finalmente, el sólido obtenido se calcinó durante 6 h a 550 °C en atmósfera de oxígeno para obtener tras la calcinación un 27 % en peso de CaO [1].

2.2. Catalizadores Rh(X PY)/CaO(27)-SiO₂. La impregnación del soporte binario con Rh (0.2 %, 0.36 % y 0.6 %) se realizó utilizando como sales precursoras, Rh(NO₃)₃ (Aldrich), RhCl₃·3H₂O y (NH₄)₃[RhCl₆]·H₂O (Alfa Aesar) respectivamente, utilizando el mismo protocolo experimental de la sección anterior. La denominación de los catalizadores será Rh(X PY)/CaO(27)-SiO₂, siendo X el porcentaje en peso de Rh (0.2 %, 0.36 % y 0.6 %) y PY (el precursor de la sal de Rh)= N, Cl₃ y Cl₆, respectivamente. Los catalizadores se pre-tataron en atmósfera inerte de Ar a 550 °C durante 1 h y luego se redujeron in situ en H₂ a la misma temperatura durante 2 h para probarse finalmente en la reacción de DRM con una mezcla de reacción cuya composición fue 32 % CH₄, 32 % CO₂ y 36 % Ar a presión atmosférica durante 24 h.

3. Resultados y discusión

La estabilidad de las nanopartículas de Rh se ha analizado mediante HRTEM tanto en los catalizadores reducidos como después del test de DRM de larga duración. En la figura 1 se muestran las micrografías para los catalizadores con 0.2 % y 0.36 % en peso de Rh, preparados a partir de la sal precursora nitrato. En el Rh(0.2 N)/CaO(27)-SiO₂ reducido (A) no se detectan las partículas de Rh probablemente porque sean más pequeñas de un 1 nm (resolución del equipo). Es muy probable que el Rh esté bien disperso. Después del test (B), se han encontrado partículas de Rh, aunque muy pocas y concentradas en sitios puntuales con tamaño entre 1-1.5 nm. El catalizador con 0.36 % de Rh presenta grandes extensiones donde no hay partículas de Rh. Las partículas están concentradas en determinadas zonas (C) y tienen un tamaño promedio de 1.4 nm. El tamaño de las partículas después de reacción (D) es algo superior (1.7 nm) al medido para las muestras frescas reducidas. No se detectan depósitos carbonosos en ninguno de los dos catalizadores.

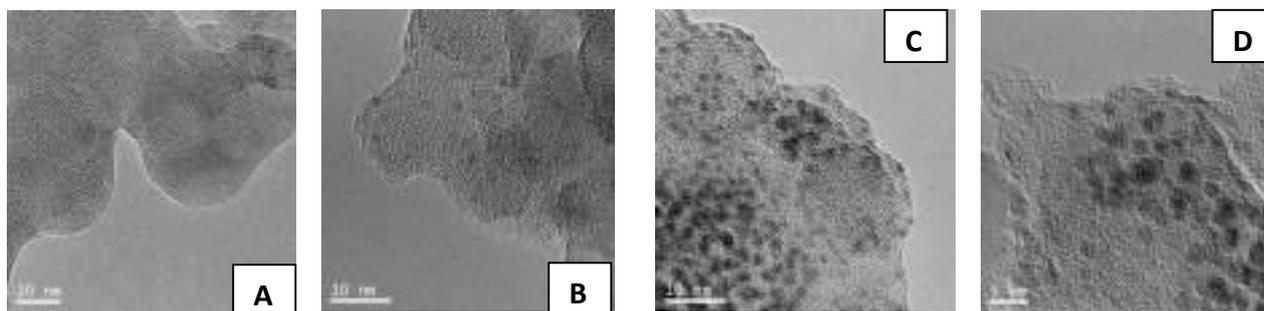
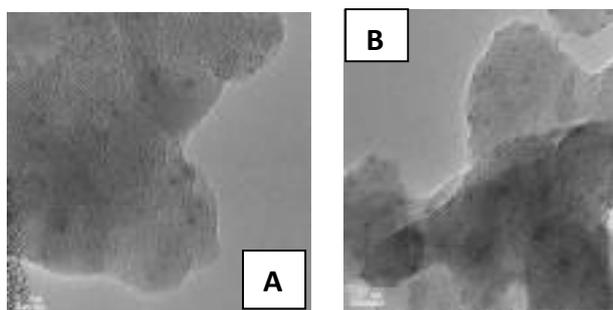


Fig. 1. Rh(0.2 N)/CaO(27)-SiO₂: A, reducido y B, usado. Rh(0.36 N)/CaO(27)-SiO. C, reducido y D, usado.



En la figura 2 se muestran los resultados para el catalizador preparado a partir de la sal precursora RhCl₃·3H₂O. La micrografía A para el catalizador reducido, muestra partículas de Rh bien dispersas con un tamaño promedio de 1 nm. El catalizador usado (B) es similar al reducido no detectándose depósitos carbonosos.

Fig. 1 Rh(0.6 Cl₃)/CaO(27)-SiO₂: A, reducido y B, usado.

La figura 3 muestra los resultados para los catalizadores Rh(X Cl₆)/CaO(27)-SiO₂, X= 0.36 y 0.6. En la micrografía A para el catalizador con un 0.36 % se detecta que el Rh está bien disperso y se ha estimado un tamaño de partícula de 1.1 nm. Después del test (B) el tamaño de partícula no varía lo cual indica que no ha habido sinterización de las partículas después de reacción. No se detecta la presencia de depósitos carbonosos en los aglomerados de catalizador en la foto de menor resolución (50 nm, no mostrada). En el catalizador con un 0.6 % de Rh (C) se observa una buena dispersión de Rh con un tamaño en torno a 1 nm. Por lo general, no se observa la presencia de depósitos carbonos en los aglomerados del catalizador en las fotos de menor resolución (D). Sin embargo, luego de realizar fotografías en distintas zonas del catalizador se han encontrado algunos depósitos de carbón con morfología de nanotubo. Como se observa en la figura D, la presencia de estos depósitos parece que está asociado a partículas de Rh de tamaño grande (mayores de 6 nm) las cuáles son muy poco abundantes en el catalizador.

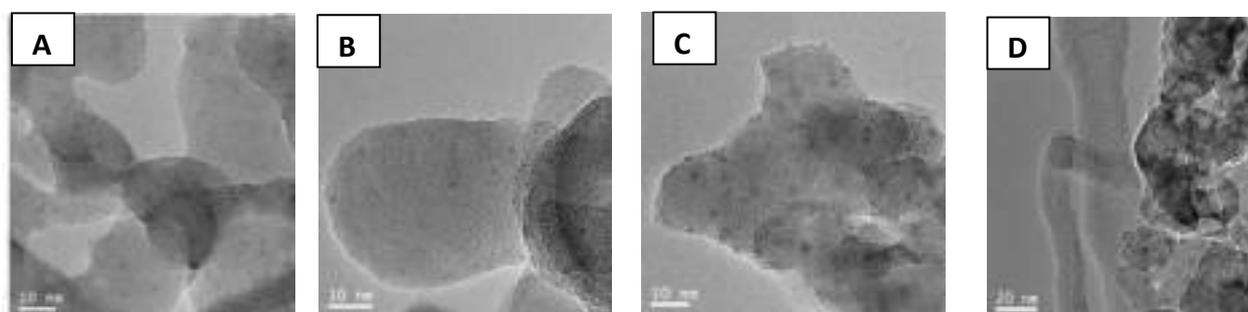


Fig. 1 Rh(0.36 Cl₆)/CaO(27)-SiO₂: A, reducido y B, usado. Rh(0.6 Cl₆)/CaO(27)-SiO. C, reducido y D, usado.

4. Conclusiones. Según la sal precursora de Rh utilizada para la preparación de los catalizadores se obtienen nanopartículas de Rh muy dispersas sobre el soporte o concentradas en determinadas zonas. Después del test de larga, se observan en algunos casos nanotubos de carbono asociados a partículas de Rh grandes (6nm).

[1] J. Múnera, B. Faroldi, E. Frutis, E. Lombardo, L. Cornaglia, S. González Carrazán. App. Catal. A. Gen.474(2014)111.

Efecto de aditivos coloidales en la estructuración del catalizador CuO/ZnO/Al₂O₃ para la síntesis de metanol

Iñigo Pérez-Miqueo*, Oihane Sanz, Iñigo Legorburu, Mario Montes

Dpto. Química Aplicada, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Donostia-San Sebastián, España

**Autor principal: inigo.perez@ehu.es*

1. Introducción

El metanol es un compuesto con un elevado interés industrial y energético¹, tradicionalmente sintetizado en reactores de lecho fijo sobre catalizadores de Cu. Sin embargo, los reactores empaquetados con partículas de catalizador, producen elevadas pérdidas de carga y mala transferencia de calor que puede ocasionar la desactivación del catalizador por sinterizado. Los catalizadores estructurados en sustratos metálicos permiten un mayor flujo con bajas pérdidas de carga, y mejoran la transferencia de calor debido a la mejor conductividad térmica que proporciona el carácter metálico del sustrato.

El método de recubrimiento por inmersión es el más empleado para la preparación de catalizadores estructurados. Una de las principales etapas, es la preparación de la suspensión del catalizador. Ésta debe presentar unas propiedades adecuadas para obtener unos recubrimientos homogéneos y adherentes, requiriendo comúnmente el empleo de aditivos. No obstante, estos aditivos, al mismo tiempo que mejoran las propiedades del recubrimiento, pueden cambiar las propiedades principales del catalizador como actividad, selectividad y estabilidad. De este modo, en este trabajo se estudió el efecto de la adición de diferentes coloides (Al₂O₃ y ZnO) en la estructuración del catalizador CuO/ZnO/Al₂O₃ (CZA) y en su actividad catalítica para la síntesis de metanol.

2. Experimental

El catalizador CZA fue sintetizado mediante el método de co-precipitación², y con él se prepararon suspensiones acuosas con diferentes coloides de Al₂O₃ y ZnO como aditivos. Se varió la cantidad de coloide en el catalizador final de 0-33,3% p/p (tras calcinar). Estas suspensiones se emplearon para recubrir por inmersión, monolitos (290 cpsi) preparados mediante corrugado y ensamblado de placas de FeCralloy® y calcinados a 900 °C para generar una capa de Al₂O₃ rugosa. Una vez recubiertos se les realizó un test de adherencia, sonicando los monolitos en éter de petróleo durante 30 min. El test de actividad se realizó a 260 °C y 40 bar con una velocidad espacial de 1,7 L_{syngas}/g_{cza}·h en un Microactivity Reference en línea con un cromatógrafo. Para ello las suspensiones se secaron y calcinaron previamente (400 °C, 3h).

3. Resultados y discusión

3.1. Preparación de catalizadores estructurados

Los resultados del test de adherencia (Tabla 1) mostraron en primer lugar, que la suspensión a la que no se había añadido ningún coloide presentaba una mala adherencia. La incorporación de Al₂O₃ proporcionó mejoras en la adherencia (>75%), incrementando con la cantidad de coloide añadido hasta valores del 98%. Sin embargo, con el ZnO coloidal, se requirieron mayores cantidades para obtener buenas adherencias. Una de las principales funciones de las partículas coloidales es la unión de las partículas del catalizador entre sí para mejorar su cohesión. Además, son capaces de mejorar la adherencia con el sustrato en función de su

naturaleza química. Así, la capa de Al_2O_3 generada en la superficie del monolito tras la calcinación, podría explicar esa mejor adherencia para la misma cantidad de coloide al emplear Al_2O_3 coloidal en vez de ZnO .

3.2. Síntesis de Metanol

El test de actividad del catalizador suspendido, sin partículas coloidales, mostró una conversión de CO (X_{CO}) y selectividades similares al catalizador de referencia (Tabla 1). La adición de Al_2O_3 coloidal hasta un valor del 17,7% (p/p) no produjo cambios significativos en las selectividades, salvo una ligera reducción en la X_{CO} que puede ser debido al ligero descenso de la superficie metálica de Cu (Tabla 1). Sin embargo, la muestra que contiene un 33,3% de Al_2O_3 mostró un notable aumento de la X_{CO} y cambios en las selectividades. La Al_2O_3 proporciona centros ácidos al catalizador, capaces de deshidratar el metanol generado a dimetil éter (DME), desplazando al mismo tiempo el equilibrio de formación del metanol y aumentando la X_{CO} .

Por otro lado, los catalizadores con ZnO coloidal, a pesar de su reducción en la superficie metálica de Cu , mostraron un ligero incremento de la X_{CO} (Tabla 1). Además, la selectividad hacia DME sufrió un descenso, debido posiblemente a la neutralización de los centros ácidos del CZA por el ZnO . La mejora en la síntesis de metanol por la adición de ZnO puede ser debida a la formación de nuevos centros activos. Nakamura y col.³ propusieron que la incorporación de ZnO a un catalizador de Cu mediante mezcla física, forma nuevos centros Cu-O-Zn activos para la hidrogenación de CO por la migración de ZnO_x a las partículas de Cu .

Tabla 1. Resultados de las diferentes muestras, catalizador de referencia y catalizadores suspendidos.

Catalizador	Propiedades de recubrimiento		Superficie metálica Cu ($\text{m}^2/\text{g}_{\text{CZA}}$)	X_{CO} (%)	Propiedades de Actividad			
	Cantidad coloide (%)	Adherencia (%)			Selectividad (%)			
					MeOH	DME	CO_2	Resto*
CZA	0	-	22.2	12.4	94.1	1.2	4,2	0.5
Suspensión CZA	0	17	20.9	12.2	93.9	1.1	4.6	0.4
	5	77	17.7	10.8	91.5	1.8	6.1	0.6
Suspensión	10	91	17.6	11.7	93.3	1.6	4.8	0.3
CZA+ Al_2O_3	17.7	98	17.0	10.9	91.2	2.7	5.7	0.4
	33.3	98	15.6	25.5	72.9	15.8	10.9	0.4
Suspensión	17.7	32	15.6	13.3	95.0	0.3	4.4	0.3
CZA+ ZnO	33.3	91	13.0	14.0	94.2	0.2	5.2	0.4

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

4. Conclusiones

Es necesario el empleo de partículas coloidales para obtener adherencias adecuadas del catalizador CZA. Debido a la menor compatibilidad química con la capa de alúmina de la superficie de los monolitos, se requieren mayores cantidades de ZnO coloidal que de Al_2O_3 coloidal para obtener buenas adherencias. No obstante, la incorporación de Al_2O_3 coloidal produce la deshidratación del metanol a DME debido a sus centros ácidos. Y por otro lado, el rendimiento a metanol se ve ligeramente mejorado por la presencia de partículas de ZnO , por la formación de nuevos centros activos.

Referencias

1. A. Montebelli, C. G. Visconti, G. Groppi, E. Tronconi, S. Kohler, H. J. Venvik. Appl. Catal. A Gen. 481 (2014) 96-103.
2. A. García-Trenco, A. Vidal-Moya, A. Martínez. Catal. Today 170 (2012) 43-51.
3. J. Nakamura, Y. Choi, T. Fujitani. Top. Catal. 22 (2003) 277-280.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del Gobierno Vasco (PRE_2014_1_141 and IT1069-16) y del MINECO/FEDER (ENE2015-66975-C3-3-R y CTQ2015-73901-JIN).

Hybrid chiral catalysts prepared by non-covalent immobilization using tryptophan as anchor molecule

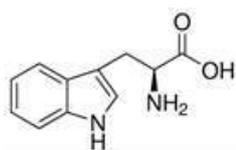
M. Rufete-Beneite,^a M.C. Román-Martínez*

^a Department of Inorganic Chemistry and Materials Institute. University of Alicante. Alicante. Spain

*mroman@ua.es

1. Introduction

The immobilization of homogeneous metal complexes on solid supports allows to combine the main advantages of homogeneous and heterogeneous catalysis (high activity and selectivity, and easiness to recover and reuse the catalyst, respectively). Such a system is known as a hybrid catalyst [1] and the challenge is to preserve the catalytic properties of the homogeneous catalyst. In the case of a chiral complex, a non-covalent immobilization is preferred in order to avoid chemical and structural modifications that could spoil the catalyst chiral capacity [2]. A way to do that is by means of an “anchor” molecule that should bear two main functions: one with a high affinity to the support surface and the other one able to act as a ligand of



the metal complex [3]. In the present work, the mentioned system consists of: the chiral homogeneous catalyst RhDuphos (1,2-bis[(2R,5R)-2,5dimetilphospholane]benzene-(ciclooctadiene)rhodium(I)tetrafluoroborate), a carbon black as support, and tryptophan (Figure 1) as the anchor molecule.

Figure 1. Molecular structure of Tryptophan.

2. Experimental

The carbon black named here T2 is the commercial high-surface T-1015 (Columbian Chemical Company, USA) treated at 2000 °C in Ar (main textural properties: $S_{\text{BET}}=369 \text{ m}^2/\text{g}$, total- and meso-pore volume, 1.74 and 1.50 cm^3/g , respectively). Tryptophan (Trp) was adsorbed from solutions of different Trp concentration with the purpose of supporting enough anchor molecules for the desired Rh loading (1 wt%). Four T2-Trp-x (x=1, 2, 4, 8) samples were prepared, where x is the expected Trp/Rh molar ratio. Trp loading was determined by UV-Vis spectrophotometry analysis of the solutions ($\lambda = 288 \text{ nm}$). Potential Trp desorption was studied by stirring T2-Trp-x samples with distilled water (25 °C, 1.5 h) and further solution analysis by UV-Vis spectrophotometry. T2-Trp-Rh catalysts were prepared by impregnation of T2-Trp-x samples with an aqueous solution of RhDuphos (0.0048M, 20 mL/g). The amount of Rh in fresh and used samples was determined by ICP. Conditions for the asymmetric hydrogenation of 2-methyl-acetamidoacrylate (MAA) were: 30 mg catalyst, 100 mg MMA and 7 mL water (S/C close to 250), 25 °C, 5.5 bar hydrogen, 3 h. After extraction (5 x 2 mL diethyl ether), the solution was analysed by GC (column CP-1 Chirasil-L-Val 25 m x 250 μm x 0.12 μm). A homogeneous phase test was also carried out dissolving 0.0017 mg of RhDuPhos in the substrate solution.

3. Results and discussion

Table 1 shows data of Trp loading. Considering that 1wt% Rh corresponds to 97 $\mu\text{mol}/\text{g}$ and a 1:1 stoichiometry for the anchorage of Rh complex on adsorbed Trp, data of Table 1 indicate that all T2-Trp-x samples are able to anchor the desired amount of Rh complex.

The Rh loading determined by ICP is about 0.98 wt% in all the samples, and thus it can be concluded that the catalysts have the desired amount of Rh. The binding energy of Rh 3d_{3/2} determined by XPS is about 309.7 eV, a bit higher than the one corresponding to Rh in the RhDuphos complex (308.8 eV). This can be due to the coordination of Rh with electronegative atoms like O and N from Trp.

Table 1. Amount of Trp loaded on the different samples.

Sample	Trp loaded (μmol/g)
T2-Trp-1	96
T2-Trp-2	193
T2-Trp-4	365
T2-Trp-8	544

The stability study shows that the maximum amount of leached Trp is 0.03% of the adsorbed amount and indicates that samples T2-Trp-x are very stable against leaching. Table 2 shows results of MAA conversion and enantiomeric excess (e.e) to the R isomer. It can be observed that the hybrid catalysts prepared are very active for the hydrogenation of MAA, conversion is very close to that given by the homogeneous system. Enantiomeric excess is lower than the one obtained in the homogeneous system, but the obtained values are relatively high and indicate that the purpose of keeping the chirality of the Rh complex has been achieved in a considerable extent.

Table 2. Activity data and Rh leaching.

Catalysts T2-Trp-8-Rh has been used in a second run to test recyclability; the obtained data (Table 2) show that the catalyst keeps activity and selectivity upon reuse, meaning that the system is stable. Rh leaching under reaction conditions is low and it decreases as the amount of anchored Trp increases (Table 2).

Sample	MAA conversion (%)	R e.e. (%)	% of Rh leached
T2-Trp-1-Rh	84	49	
T2-Trp-2-Rh	94	60	6.64
T2-Trp-4-Rh	95	59	5.29
T2-Trp-8-Rh	97	43	0.34
T2-Trp-8-Rh <i>run 2</i>	100	41	
homogeneous	100	100	

This means that with an excess of Trp a stronger Rh anchorage is achieved. The reusability of catalyst T2-Trp-8-Rh supports the stability of the Rh anchorage.

4. Conclusions

The use of tryptophan as an anchor molecule to prepare non-covalently anchored hybrid catalyst has led to stable catalyst with high activity in the asymmetric hydrogenation of 2-methyl-acetamidoacrylate and an acceptable enantioselectivity. The selected molecule and support can be considered as a promising system to prepare chiral hybrid catalysts with the RhDuphos complex.

References

1. Y. I. Yermakov, B. N. Kuznetsov and V. A. Zakharov, *Catalysis by Supported Metal Complexes*, Elsevier, 1981
2. C. C. Gheorghiu, C. Salinas-Martínez de Lecea, M. C. Román-Martínez, *App.Catal. A*, 478 (2014) 194–203
3. M. L. Godino-Salido, M. D. Gutiérrez-Valero, R. López-Garzón, P. Arranz-Mascarós, A. Santiago-Medina, M. Melguizo, M. Domingo-García, F.J. López-Garzón, V.K. Abdelkader-Fernández, C. Salinas-Martínez de Lecea, M.C. Román-Martínez, *RSC Adv.* 6 (2016) 58247-58259

Acknowledgement: The authors thank MINECO (CTQ2015-66080-R), Generalitat Valenciana/Feder (PROMETEOII/2014/010) and UA (VIGROB-136) for financial support.

Efecto del PVA en la preparación de catalizadores Ni/La-Al₂O₃

Nerea Sanchez, Mario Montes, Oihane Sanz*

^a Depto. Química Aplicada, Facultad de Química, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), San Sebastián, España

*Autor principal: oihane.sanz@ehu.eus

1. Introducción

Actualmente, la reacción de metanación es una alternativa muy interesante para la eliminación de CO₂ con la adición de H₂ renovable producido a partir de energía eólica o solar para sintetizar metano (reacción de Sabatier). Aunque la metanación de CO₂ está termodinámicamente favorecida presenta limitaciones cinéticas que requieren de un catalizador y además, debido a que ésta reacción es altamente exotérmica los problemas de limitación de transferencia de calor son importantes afectando directamente a la actividad, selectividad y estabilidad del catalizador. Los reactores estructurados metálicos ofrecen excelentes oportunidades ya que permiten controlar la transferencia de materia y calor. El catalizador más común es el sistema de Ni/Al₂O₃, que muestra una alta actividad [1]. Sin embargo, estos catalizadores muestran una desactivación severa debido al sinterizado del metal a temperaturas elevadas [1]. Por tanto, es importante controlar la interacción del metal-soporte durante la preparación del catalizador ya que la dispersión del metal y su estabilidad dependerán directamente de ello. Esto hace que el método de preparación del catalizador sea un punto clave.

El método utilizado en este trabajo es una impregnación húmeda (denominado todo-en-uno) que permite en un único paso la preparación del catalizador (impregnación de la alúmina) y el recubrimiento por inmersión de los substratos estructurados. Por tanto, la suspensión del catalizador incluye además de la alúmina, el agua y el precursor de Ni, aditivos que estabilizan la suspensión e inducen la adherencia del catalizador con la superficie del monolito. Este método de preparación de catalizadores estructurados evita la segunda calcinación del catalizador que sería necesaria si partimos de una suspensión con un catalizador previamente sintetizado. El objeto de este trabajo es estudiar el efecto de estos aditivos, y en particular del polivinil alcohol, en la interacción metal-soporte.

2. Experimental

Se prepararon suspensiones del catalizador en agua con un contenido en sólido de aproximadamente de 20%. Esta suspensión contiene el precursor de la fase activa (Ni(NO₃)₂·6H₂O) y el soporte (3%La-Al₂O₃). La suspensión incluye 10% de alúmina coloidal (Nyacol AL20) y 0 -1% de polivinil alcohol (PVA). El pH de las suspensiones se ajustó a 4 con ácido acético y se mantuvo en agitación durante 12 h. Finalmente, la suspensión se secó a 120 °C durante 12 h y se calcinó a 500 °C durante 3 h. Se prepararon catalizadores con diferente cantidad de Ni (5-20 %). Los catalizadores preparados fueron caracterizados por fisorción de N₂, difracción de rayos X, TPR y quimisorción de CO (las muestras fueron reducidas a 550 °C durante 3 h).

3. Resultados y discusión

En la Tabla 1 se muestran las propiedades de los catalizadores preparados variando tanto el contenido de níquel como de PVA.

Tabla 1. Propiedades de los catalizadores preparados

CATALIZADORES		5Ni	10Ni	15Ni	20Ni	5NiP	10NiP	15NiP	20NiP
Composición	PVA* (%)	0	0	0	0	1	1	1	1
	Ni** (%)	5	10	15	20	5	10	15	20
Fisisorción	S _{BET} (m ² /g)	90	83	82	75	93	91	88	90
Quimisorción	Dispersión (%)	19	18	15	10	20	18	17	16
	Reducibilidad (%)	50	63	67	69	50	49	52	56
	D (nm)	5,3	5,7	6,7	11,2	4,0	5,4	5,9	6,1
TPR	Grado de Reducción hasta 1000 °C (%)	85,3	85,4	85,8	87,9	86,7	86,2	85,6	73,5

* Contenido de PVA en la suspensión / ** Contenido de Ni en el catalizador

Las medidas de quimisorción de CO y TPR-H₂ se realizaron para caracterizar el grado de interacción entre el níquel y el La-Al₂O₃. Los datos muestran que al aumentar el contenido de níquel en las muestras preparadas sin PVA la reducibilidad aumenta debido a que cada vez hay más níquel sin interacción con el soporte. Sin embargo, los resultados de TPR y quimisorción sugieren una mayor formación de interacciones metal-soporte en las muestras preparadas con PVA. El aumento de la superficie específica de estas muestras también confirma la interacción metal-soporte debido a la formación de aluminatos de níquel [2]. Esta mayor interacción disminuye la fracción de níquel reducido, pero no se produce una disminución de la dispersión metálica. A su vez el tamaño de partícula de níquel crece en menor medida con el aumento de su contenido. El PVA es un aditivo muy utilizado en la preparación de suspensiones para el proceso de recubrimiento por inmersión de sustratos estructurados. Este aditivo influye en varias propiedades que ayudan a realizar un recubrimiento homogéneo y adherente: disminuye la tensión superficial, ajusta la viscosidad, evita la formación de grietas en la capa de catalizador y mejora la adherencia [3]. Pero el PVA también se utiliza como surfactante para el control de tamaño de partícula de los metales [4]. Este aditivo, además de ayudar a dispersar la suspensión todo-en-uno, es capaz de controlar el tamaño de cristal del níquel y evitar su agregación.

4. Conclusiones

La presencia de PVA en la formulación de la suspensión hace disminuir la reducibilidad del catalizador, aunque el aumento del contenido de níquel mejora la su reducibilidad. Además, la presencia de PVA hace que el tamaño de partícula de níquel aumente en menor medida con el contenido de metal.

Agradecimientos

Los autores agradecen su financiación al Gobierno Vasco (PRE_2014_1_141 y IT1069-16) y al MINECO/FEDER (ENE2015-66975-C3-3-R y CTQ2015-73901-JIN).

Referencias

1. W. St. Walspurger, G. Haije, B. Louis, *Isr. J. Chem.* 53 (2013) 1-8
2. A. Gil, A. Díaz, L.M. Gandía, M. Montes, *Appl. Catal. A: Gen.* 109 (1994) 167-179
3. M. Nofz, *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*, L. Klein et al. (eds.), p. 1-44
4. A. Villa y cols. *Catal. Sci. Technol.*, 2013, 3, 3036-3042

Estrategias para el depósito de carbón activo en micromonolitos metálicos para su potencial uso como soportes catalíticos estructurados

J. L. Santos-Muñoz^{a,*}, L. M. Martínez T^a, A. Monzón^b, J. A. Odriozola^a, M. A. Centeno^a

^a Departamento de Química Inorgánica e Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla. Universidad de Sevilla – CSIC. Sevilla, España.

^b Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente. Instituto de Nanociencia de Aragón (INA) Edificio I+D. Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España.

*J. L. Santos-Muñoz: josel.santos@icmse.csic.es

1. Introducción

El carbón activo ha demostrado ser un buen soporte catalítico, no solo por sus excelentes propiedades como adsorbente, su coste reducido y su alta resistencia química, sino también por la gran flexibilidad de su estructura porosa y su naturaleza química superficial, ambas susceptibles de ser modificadas, lo que podría permitir diseñar nuevos sistemas catalíticos más activos y estables. El uso en catálisis de micromonolíticos metálicos se ha incrementado notablemente en los últimos años, gracias a las ventajas que presentan frente a los lechos fijos catalíticos convencionales y a los estructurados cerámicos. Sobre las paredes del micromonolito metálico se puede depositar el carbón, para lo cual existen métodos basados tanto en el uso de fase líquida como de fase vapor [1]. El depósito a partir de una fase líquida coloidal puede realizarse bien empleando un coloide del carbón, con posterior introducción de la fase activa, o bien depositando de forma conjunta el material catalítico (fase activa/carbón), lo cual simplifica el proceso. En cualquiera de los dos casos, el coloide del material debe presentar las propiedades reológicas adecuadas para un recubrimiento homogéneo y bien adherido. En la actualidad la incorporación directa de carbón activo en micromonolitos metálicos supone un reto, pues la adherencia de estos materiales a la superficie metálica es bastante baja. En este trabajo se presentan diferentes estrategias para el depósito de coloides basados en carbón activo sobre micromonolitos metálicos de acero inoxidable tipo AISI 304 y de acero ferrítico Fecralloy, que van desde el tratamiento previo de las superficies metálicas hasta la modificación en la formulación de los coloides de partida para favorecer la adherencia del carbón a la superficie.

2. Experimental

Para la preparación de los coloides se utilizó carbón activo granulado marca Darco, el cual se sometió a un proceso de molienda durante 30 min a 380 rpm para disminuir el tamaño de partícula. Se utilizaron etanol, PEG, PVA, glicerina, etilenglicol, DMF o mezclas de ellos, como medios dispersantes. En algunos casos se adicionó también sepiolita al coloide y en otros, se realizó una impregnación previa de una capa de alúmina Nyacol Al 20 o de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ como material de anclaje para el posterior depósito del carbón. Para favorecer la homogeneidad y estabilidad de los coloides se estudiaron diferentes relaciones en %p/p de medio de dispersión/carbón. Se formaron micromonolitos metálicos de AISI 304 y de Fecralloy enrollando conjuntamente láminas lisas y rizadas de 50 μm de espesor de cada aleación para obtener micromonolitos de 3x1,6 cm de 320 celdas/cm². Los micromonolitos de AISI 304 se pretrataron 1 h en aire sintético a 900°C [2] y los de Fecralloy durante 22 h a 900°C en aire estático para generar una capa de oxidación fuertemente adherida que aumenta la rugosidad de la superficie y favorezca el anclaje del carbón. Durante la

impregnación los micromonolitos se sumergieron y se extrajeron de los coloides a $3 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$. El exceso de coloide de los canales se eliminó por centrifugación durante 10 min a 700 rpm. Al final los micromonolitos se oxidaron en estufa entre 100°C y 300°C dependiendo del disolvente utilizado, durante al menos 2 h usando una velocidad de calentamiento $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Los micromonolitos impregnados se caracterizaron por las técnicas habituales (SBET, SEM, DRX, etc.) y se realizaron además test de adherencia.

3. Resultados y discusión

La tabla 1 muestra los resultados más relevantes obtenidos del estudio de optimización de la formulación de los coloides de carbón tras su impregnación sobre Fecralloy oxidado, en donde se muestran las relaciones en %p/p utilizados en cada caso. El coloide preparado con PEG y sepiolita presentó una buena adherencia al sustrato metálico, debido a la estructura fibrosa de la sepiolita que sirve de puente de unión entre la superficie metálica y el carbón. Los resultados difieren al utilizar acero inoxidable tipo AISI 304 como sustrato metálico, en este caso fue necesario la impregnación de una capa previa de $\text{Fe}(\text{NO})_3$ o de alúmina para anclar el material de carbón, obteniéndose resultados similares en ambos casos. De nuevo el coloide preparado usando PEG y sepiolita mostró una alta adherencia. Sobre estos micromonolitos se realizaron hasta 4 depósitos del material con carbón, depositándose finalmente $\cong 200 \text{ mg}$. La Fig. 1 muestra la morfología de la capa de carbón con sepiolita depositada sobre el acero inoxidable oxidado con una capa de alúmina previamente impregnada. Se observan las partículas de carbón amorfo de diámetro variable que cubren homogéneamente toda la superficie metálica oxidada, siguiendo las irregularidades del sustrato. Estos resultados son prometedores ya que abren la posibilidad del uso de la impregnación directa de carbón en soportes metálicos microestructurados para su aplicación como catalizadores.

Tabla 1. Formulación de los coloides de carbón impregnados en Fecralloy oxidado. Resultados durante la impregnación y test de adherencia

Propiedades	PEG/ Carbón	PEG/ PVA/ Carbón	PEG/ Sepiolita / Carbón
% p/p	84,5/15,5	79/1/20	84,5/1/14,5
Impregnación	Buena	Buena	Buena
Adherencia	Mala	Buena	Muy buena

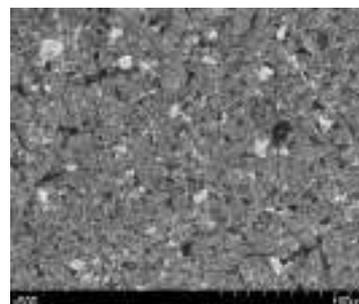


Figura 1. Capa obtenida con el coloide PEG/ Sepiolita / Carbón (88.07/0.77/11.16 % p/p) en un micromonolito de AISI 304 con alúmina

4. Conclusiones

Los mejores resultados para los sistemas estudiados se obtienen con la suspensión coloidal PEG/Sepiolita/Carbón independientemente de la aleación metálica utilizada para la fabricación del micromonolito. La diferencia en el uso de ambas aleaciones se encuentra en el grado de anclaje del material, ya que el acero ferrítico oxidado mostró mejor adherencia que el acero austenítico oxidado, el cual necesitó una capa previa de alúmina o de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ para adherir el material con carbón.

Referencias

1. J. L. Santos M, P. Navarro, J. A. Odriozola, M. A. Centeno, O. D. Pavel, B. Jurca, V. I. Parvulescu. Catal. Today 273 (2016) 266-272.
2. L. M. Martínez T, O. Sanz, M. A. Centeno, J. A. Odriozola, Chem. Engin. Journal 162 (2010) 1082 -1090.

Preparation, Characterization and Photocatalytic Activity of Semi-amorphous TiO₂ Supported on Zeolites

K. Guesh,^a A. Mayoral,^b M. J. López-Muñoz,^c C. Márquez-Álvarez,^d I. Díaz^{d,*}

^a Chemistry Department, Aksum University, P.O.Box: 1010, Axum, Ethiopia.

^b Advanced Microscopy Laboratory (LMA), Nanoscience Institute of Aragon (INA), University of Zaragoza, Spain.

^c Chemical and Environmental Technology Group, ESCET, Univ. Rey Juan Carlos, C/ Tulipán s/n, 28933 Móstoles, Spain.

^d Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, c/Marie Curie 2, 28049 Madrid, Spain.

*Autor principal: dirección e-mail: idiaz@icp.csic.es

1. Introduction

In the course of our previous studies preparing photocatalysts based on supported TiO₂ on zeolites [1] and modified zeolites [2], we found that the semi amorphous TiO₂ showed a higher specific photocatalytic activity compared with the purely crystalline materials tested. Semi-amorphous TiO₂ was obtained by the kinetic condensation of Ti butoxide without final calcination of the catalysts. As a result, an amorphous layer of TiO₂ is formed with very small domains of TiO₂ in anatase phase.

2. Experimental

Two commercially available zeolites: Zeolite Y CBV 760 SiO₂/Al₂O₃ = 60, and Mordenite (H-form) CBV 21A with SiO₂/Al₂O₃ = 20, were purchased from Zeolyst. 10 and 40 wt% of TiO₂ was prepared by suspending each zeolite (ZY-60 and MOR) in a solution of titanium(IV) butoxide (Ti(OBut)₄) dissolved in a mixture of 2-propanol and water with volume ratio of 1:10:2 (Ti(OBut)₄: CH₃CHOHCH₃: H₂O). The samples were labeled "10T" and "40T" referring to the theoretical wt% of TiO₂, followed by the zeolite code (ZY-60 and MOR) and "nc" to indicate that the samples are "not calcined". Thus, the sample codes will be 10TZY-60nc, 40TZY-60nc, 10TMORnc, 40TMORnc and TiO₂nc. The catalytic activity will be compared with the calcined counterparts.

3. Results and discussion

The preparation of the photocatalysts was based on the condensation of TiO₂ on the surface of two different synthetic zeolites: Zeolite Y CBV 760 (SiO₂/Al₂O₃ = 60) and Mordenite (CBV 21A, SiO₂/Al₂O₃ = 20) using 10 wt % and 40 wt % of Ti(OBut)₄ by the sol-gel method without any calcination. The samples were fully characterized using X-ray diffraction (XRD), Elemental Analysis (ICP), N₂ adsorption-desorption isotherms, UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy (UV-Vis DRS), and Thermogravimetric Analysis (TGA). Figure 1 shows the electron microscopy images corresponding to the 10 wt% loading of TiO₂ on zeolite Y CBV 760 (sample code 10TZY-60 nc). Figure 1a collects low magnification STEM/HAADF image showing that the zeolite surface is covered by brighter contrasts due to the heavier atoms (TiO₂). A closer look to those brighter areas (Figure 1b) reveals the presence of an amorphous layer with small domains of crystalline TiO₂ with anatase structure, supported on a highly structured zeolite Y. STEM/HAADF images of these semi-amorphous TiO₂ allows elemental mapping using EDS detector (Figure 1c) in which the red color represents Ti atoms and the blue corresponds to Si atoms. Further EELS analysis of the TiO₂ layer is plotted in Figure 1d corroborating that this Ti compound is TiO₂.

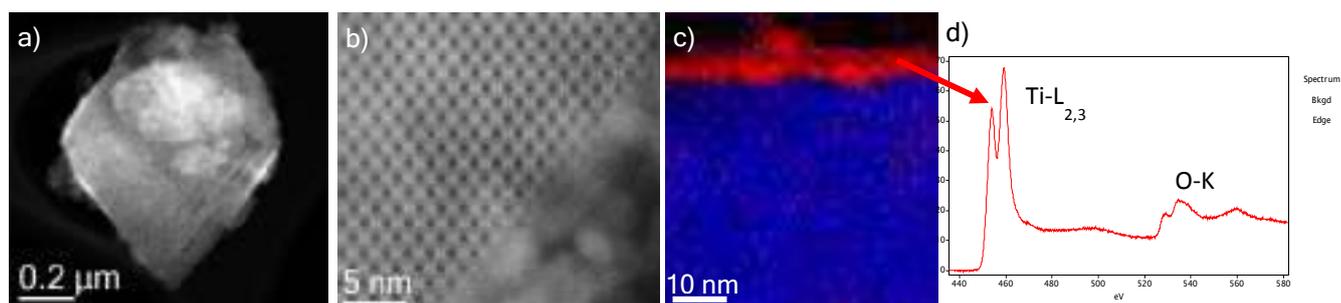


Figure 1. STEM/HAADF images (a-b) and EDS/EELS results (c-d) of sample 10TZY-60 nc.

For a particular photocatalytic test, 0.5 g of sample were suspended in a 750 mL 10 ppm aqueous solution of methyl orange (MO) in a quartz glass reactor equipped with quartz glass cooling pipe and ports for sample withdrawing and oxygen purging. The mixture was stirred for 30 minutes in continuous purging of air. During this adsorption process, it was observed that the color of the solution and the photocatalyst changed to red. Then, the suspension was irradiated with a 150W UV lamp and samples were withdrawn in time intervals for analysis after filtering out the photocatalyst. After UV light irradiation the solution became colorless within 10 minutes. The absorbance maximum was shifted towards longer wavelength

(red shift) upon adding the catalyst (Figure 2: 40TZY-60nc), unlike in the calcined counterpart (Figure 2: 40TZY-60) [1]. Thus, it is difficult to convert the absorbance to percentage degradation and the results are presented in the full spectrum of the samples at different irradiation time.

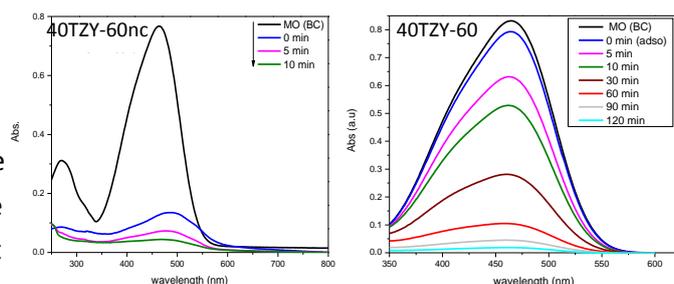


Figure 2. UV Vis spectra of the degradation of MO solution with time.

The UV-Vis spectrum of the 40TZY-60nc catalytic test shows completed degradation within 10 minutes, in line with the complete discoloration of the solution upon irradiation. This highly active photocatalytic activity is 10 times faster than the calcined counterpart 40TZY-60 which shows that the system needs more than 120 min to completely degrade the 10 ppm MO. This tendency is also observed in the 10TZY-60nc and in the MOR systems. Finally, the leaching of Ti^{4+} species after photocatalytic reaction was also measured using ICP-MS and found that the leached amount of Ti^{4+} in the treated water 0.037 and 0.005 ppm for 40TZY-60nc and 10TZY-60nc respectively.

4. Conclusions

It is generally accepted that TiO_2 has to be crystalline in order to obtain optimum photocatalytic activity, however, we found that the presence of very small domains of anatasa- TiO_2 supported on zeolites is by far a better photocatalyst than its calcined purely crystalline counterpart. Furthermore, the presence of the zeolite seems to prevent from the leaching of these loosely condensed Ti^{4+} species allowing at least three cycles of reaction without noticeable photocatalytic activity decrement.

References

1. K. Guesh, Á. Mayoral, C. Márquez-Álvarez, Y. Chebude, I. Díaz, *Micropor. Mesopor. Mater.* 225 (2016) 88-97.
2. K. Guesh, C. Márquez-Álvarez, Y. Chebude, I. Díaz, *Appl. Surf. Sci.* 378 (2016) 473-478.

SYNTHESIS OF NOVEL ZEOLITE ITQ-66

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

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

**Autor principal: frey@itq.upv.es*

1. Introduction

The discovery of new zeolites is scientifically challenging, but also could have industrial implications in catalysis, since the availability of new zeolite structures could allow a better fitting between the pore and cavities of one particular zeolite and the molecules and transition states involved during the catalytic processes.

In recent years, we have focussed our interest in the use of phosphorus containing OSDAs for the synthesis of new zeolites. This approach has been very successful, allowing us to obtain a number of new zeolites. Also, the employ of P-containing OSDAs has been found as a suitable technique for incorporating extraframework Phosphorous species in small pore zeolites and thus modifying the textural and acid properties of the resulting material, as well as to track P nuclei by MAS-NMR techniques, being an extremely useful probe atom for the characterization of entrapped OSDA inside of zeolites.^[1,2,3]

2. Experimental

In this work the novel ITQ-66 zeolite is presented. It has been obtained using a diquaternary phosphorous OSDA as borosilicate and gallosilicate chemical compositions in fluoride media, with boron and gallium to silica ratios ranging from 20 to 50. After SDA decomposition by calcination, the zeolite remains stable and the phosphorus is kept inside. Alternatively, the zeolite could be treated at high temperature under hydrogen to remove most of the phosphorous SDA.

3. Results and discussion

The ITQ-66 zeolite possess a bi-directional channel system, with a small (8 MR) zig-zag channel intersecting with a perpendicular medium (10 MR) straight channel. The P-free ITQ-66 zeolite shows platelet crystal morphology, with crystal size of 1 x 0.5 microns in the plane by a few nanometres at the normal direction. The N₂ adsorption analysis of zeolite ITQ-66 gives 226 m²·g⁻¹ and 0.112 cm³·g⁻¹ surface area and micropore volume, respectively. The micropore distribution calculated from the Ar adsorption isotherm at 87 K shows a single maximum at 5.5 Å corresponding to the 10 MR channel, while the 8 MR channel is inaccessible to Ar molecule due to the flattening of the pore opening.

4. Conclusions

A novel zeolite structure has been obtained by applying a phosphorous OSDA, which further enhance the potential of application of this kind of OSDAs in the synthesis of new zeolite structures.

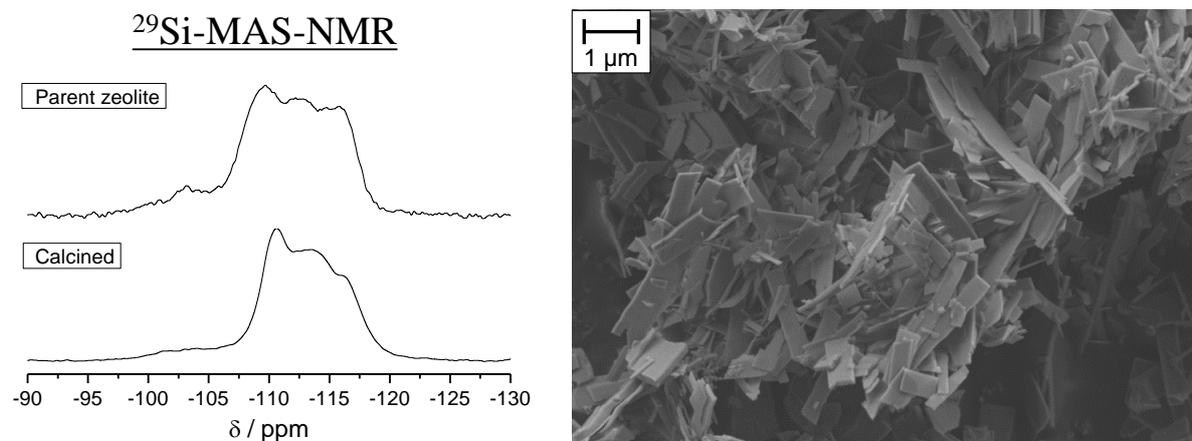


Figure 1. Left: ^{29}Si MAS-NMR of the parent (above) and calcined (down) ITQ-66. Right: FESEM image of parent ITQ-66 zeolite.

References

1. Corma, A.; Diaz-Cabanas, M. J.; Jorda, J. L.; Rey, F.; Sastre, G.; Strohmaier, K. G., *Journal of the American Chemical Society* 2008, 130 (49), 16482.
2. Simancas, R.; Jordá, J. L.; Rey, F.; Corma, A.; Cantín, A.; Peral, I.; Popescu, C., *Journal of the American Chemical Society* 2014, 136 (9), 3342.
3. Simancas, J.; Simancas, R.; Bereciartua, P. J.; Jorda, J. L.; Rey, F.; Corma, A.; Nicolopoulos, S.; Pratim Das, P.; Gemmi, M.; Mugnaioli, E., *Journal of the American Chemical Society* 2016, 138 (32), 10116.

Descomposición catalítica de metano sobre catalizadores de Ni/Carbón Biomórfico preparados a partir de sarmiento de vid. Estudios cinéticos y de caracterización.

M.Azuara^{a,*} N.Latorre^a F. Cazaña^a E. Romeo^a C. Royo^a, A. Monzón^a

^a *Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Instituto de Nanociencia de Aragón (INA), Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, España.*

**Autor principal: mazuara@unizar.es*

1. Introducción

La síntesis de materiales biomórficos es una técnica sencilla basada en utilizar de plantilla estructuras naturales como ADN, material vegetal, etc. Dentro de los posibles materiales proclives a ser aplicados como bio-plantillas en el proceso de mineralización biomórfica se encuentra la biomasa¹. Una posible biomasa apta para el proceso sería el sarmiento de vid, ya que su poda anual es necesaria para optimizar la producción de uva del año siguiente. Este residuo agrícola lignocelulósico es producido a gran escala (2×10^6 t por año en España) con un bajo coste, lo que es todavía más adecuado desde el punto de vista medioambiental.

Este trabajo se basa en la síntesis de un catalizador de níquel soportado en carbón biomórfico (CB) para ser utilizado en reacción en fase gas de descomposición catalítica de metano (DCM). Este catalizador biomórfico fue preparado a partir de la descomposición térmica de sarmiento en atmósfera reductora, presentando propiedades texturales apropiadas² que se ven acompañadas con la buena actividad y bajo coste del níquel³. La reacción estudiada sobre el citado catalizador Ni/CB tiene como objetivo analizar el crecimiento de materiales nanocarbonosos (MNCs) en el proceso, buscando especialmente la formación de grafeno y materiales de tipo FLG ("few layer graphene"), ampliamente utilizados en campos diversos como la informática, almacenamiento energético, etc.

2. Experimental

El sarmiento fue triturado hasta reducir su tamaño de partícula por debajo de 1.18 mm. El catalizador se preparó mediante impregnación a humedad incipiente del sarmiento con una disolución acuosa de nitrato de níquel. Tras un secado de 12h a 80 °C, se realiza la descomposición a 800 °C durante 3h en atmósfera reductora (50 % H₂ / 50 % N₂). En la etapa de enfriamiento el catalizador se mantuvo en atmósfera inerte durante 2h. El % de Ni en el catalizador final, medido mediante TGA, es del 24 % en peso.

La reacción de DCM se llevó a cabo en un sistema termogravimétrico (CI Electronics Ltd., UK, modelo MK2). La muestra resultante de Ni/CB, alrededor de 20 mg en cada ensayo, se calentó a una velocidad de 10 °C min⁻¹, hasta alcanzar las temperaturas de estudio, que fueron: 750, 800, 850, 900 y 950 °C. El caudal de alimentación fue de 700 cm³ min⁻¹, y su composición (% vol.): 14.3 % CH₄, 14.3 % H₂ y 71.4 % N₂. Tras la reacción, el catalizador y el MNC formado fueron caracterizados mediante TEM, SEM, XRD, adsorción de N₂ y espectroscopía Raman.

3. Resultados y discusión

En relación a la textura, la isoterma de adsorción de N₂ indica que el catalizador Ni/CB presenta un área BET de 63.4 m²/g y un porcentaje de microporosidad del 56 %. Los resultados de XRD indican que la muestra

Ni/CB está formada por un soporte carbonoso y Ni en fase metálica reducida. El valor de diámetro medio de partícula según la imágenes TEM realizadas resultó ser de 74.0 nm.

En la Figura 1 (izda.) se muestra la evolución con el tiempo de la masa de MNCs depositados sobre el catalizador para las diferentes temperaturas estudiadas. Se observa que, al aumentar la temperatura, se incrementa la velocidad inicial de formación de MNCs, alcanzando la máxima productividad a 950 °C.

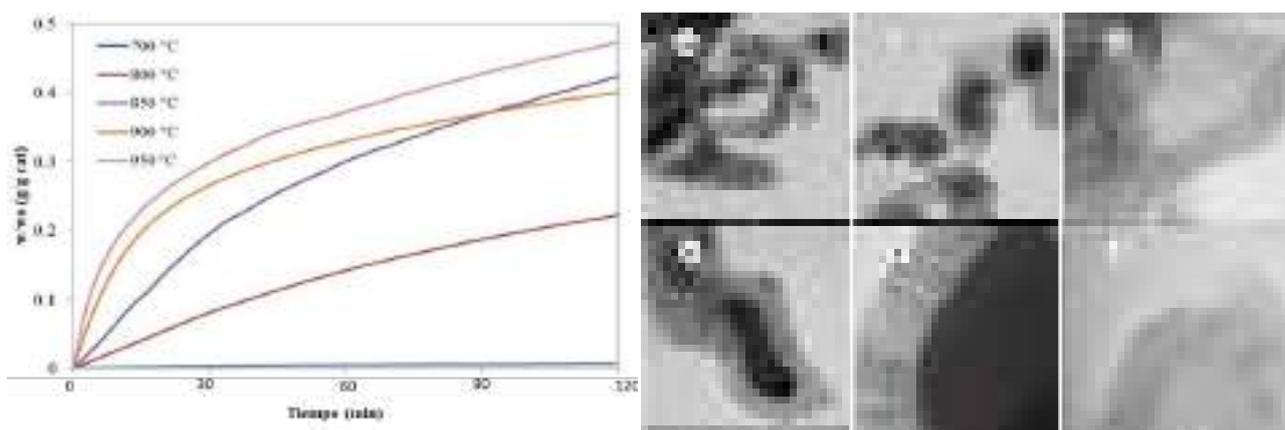


Figura 1. Influencia de la temperatura de reacción en la formación de MNCs (izda.). Imágenes TEM tras reacción a 850 °C (a,b); 900 °C y a 950 °C (c-f) (dcha.).

Respecto al tipo del MNC formado, las micrografías TEM de la Figura 1 (dcha.) indican que a 850 °C se forman NFCs y grafito, que encapsula las nanopartículas de Ni (Figura 1.a-b). A temperaturas mayores de reacción la cantidad de grafito formado aumenta, no observándose ya la presencia NFCs (Figura 1.c-f). Además, a 950 °C, se puede observar como la capa de grafito está siendo exfoliada, formando capas no estructuradas de carbono, que evolucionan para formar grafeno y materiales de tipo FLG (*"few layer graphene"*) (Figura 1.e-f). Estos resultados quedan corroborados con los espectros Raman, en los que se observa que al aumentar la temperatura de reacción crecen los valores de las relaciones I_G/I_D e I_{2D}/I_G . Así, a 850 °C se obtienen valores para I_G/I_D de 1.26-4.07 y para I_{2D}/I_G de 0.46-0.86. A 950 °C la relación I_G/I_D pasa a ser 2.01-4.93 y I_{2D}/I_G a 0.53-1.17, indicando de nuevo la presencia de materiales de tipo FLG y nanolaminas de grafito. Por otra parte, la disminución de la intensidad de banda D al aumentar la temperatura indica una disminución del número de defectos en el carbón formado.

4. Conclusiones

El catalizador Ni/CB preparado a partir de la descomposición térmica de sarmiento se ha mostrado activo y selectivo en la producción de materiales grafénicos mediante DCM. La elección de unas adecuadas condiciones de operación permite maximizar la cantidad y la selectividad hacia el material carbonoso deseado.

Referencias

1. T.L.Church, S. Fallani, J. Liu, M. Zhao, A.T. Harris, Catal. Today, 190(1) (2012) 98-106.
2. F. Cazaña, M.T. Jimaré, E. Romeo, V. Sebastián, S. Irusta, N. Latorre, C. Royo, A. Monzón, Catal. Today, 249 (2015) 127-136.
3. A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M.S. Dresselhaus, J. Kong, Nano Lett, 9(1) (2009) 30-35.

Preparación de catalizadores heterogéneos de Rh para un mundo más sostenible

C. Blanco Delgado^{a,*}, C. Pesquera González^a, F. González Martínez^a, J. Herrero Romero^a, A. Perdigón Aller^a, R. Martín Rodríguez M. González-Barriuso^{a,b}

^a Grupo de Química Inorgánica, Universidad de Cantabria, Santander, España

^b CTComponentes Santander, España

*carmen.blanco@unican.es

1. Introducción

Una de las preocupaciones que se ha puesto en evidencia con nuestras contribuciones a lo largo de la historia de la SECAT, es la búsqueda de nuevos soportes para catalizadores y ensayar procedimientos de preparación sistemáticos, en condiciones suaves, de catalizadores heterogéneos Metal/soportado a partir de complejos organometálicos para estabilizar catalizadores homogéneos y/o para obtener pequeñas partículas metálicas, de tamaño, y estructura uniforme, y resistentes a la sinterización.

Siendo el lema de la SECAT'17 "Catálisis para un mundo más sostenible", se ha considerado pertinente enmarcar dentro del mismo la presente comunicación, con el **Objetivo** de poner en valor un procedimiento de síntesis (a temperatura suave y presión atmosférica), de catalizadores de Rh/soportado, a través de la inmovilización de un organometálico de Rh, sobre soportes de muy diferente porosidad (microporos, nanoporosos y de porosidad entre el supermicroporo y el pequeño mesoporo), sintetizando varias familias de catalizadores y caracterizándolos mediante diferentes técnicas. Se contemplará la idoneidad de tan diversos soportes con el procedimiento de síntesis, examinando la dependencia que existe, entre propiedades superficiales de los soportes en la incorporación de la fase activa catalítica, dispersión metálica y el comportamiento catalítico de los catalizadores preparados. Las reacciones de hidrogenación ensayadas han sido en su caso de acetona y crotonaldehído, en fase gas y a presión atmosférica y preferentemente temperaturas suaves y recomendables, para una sociedad más sostenible.

2. Experimental

Los materiales utilizados como soportes fueron, por una parte, microporosos, como óxidos y arcillas naturales (palygorkita, bentonita de diferente procedencia) y modificadas, productos zeolíticos y arcillas porosas heteroestructuradas (APH's) -de porosidad entre el supermicroporo y el pequeño mesoporo-. Por otra parte, los materiales de naturaleza mesoporosa o mesoestructurados, son MCM-41 y SBA-15. Tanto el material mesoestructurado con dos fuentes de silicio y denominado MCM-41, como los materiales mesoestructurados dopados con Al o con La, y denominados Al-MCM-41 y La-MCM-41 respectivamente, fueron sintetizados en nuestro laboratorio. Por último, los óxidos comerciales utilizados fueron SiO₂ de la casa Aldrich, Al₂O₃ de Girdler y TiO₂ P-25 de Degusa.

La incorporación de la fase metálica (1%Rh) en los soportes fue realizada en un medio cetónico mediante adsorción en disolución de una especie organometálica de rodio [Rh(MeCO)_x(NBD)]⁺, siendo MeCO: acetona y NBD: norbornadieno, a temperatura ambiente descrito por nosotros [1-3]. El porcentaje de Sn agregado, en su caso, previa incorporación al Rh, fue llevada a cabo mediante adsorción en disolución a través de acetato de Sn, con cargas del 1 y 1.7%. Soportes y catalizadores fueron caracterizados por diversas técnicas químico-físicas: Difracción de RX, SEM, Espectroscopia IRTF, Adsorción-desorción de N₂, Adsorción-desorción

de NH₃, Análisis térmico, Espectroscopia UV-Visible, y Quimisorción de O₂-H₂. El comportamiento catalítico fue estudiado en la reacción hidrogenación mencionada, en fase gas, a presión atmosférica y temperaturas entre 80 y 200°C. Todos los sistemas de Rh/soportado y de Rh promovido con Sn/soportado, fueron reducidos in situ entre 200- 500°C, bajo flujo del hidrógeno. Los productos de la reacción de la hidrogenación de la acetona y de crotonaldehído fueron analizados por CG.

3. Resultados y discusión

La carga de Rh incorporada en todos los soportes ensayados es próxima a la teórica, resultando la incorporación máxima total teórica en el material Al₂O₃ (debido a la mayor acidez del soporte) y la más baja sobre el SiO₂. A la temperatura de reducción de 500°C el rango de tamaño de partícula fluctúa aproximadamente entre 1 y 4 nm (Tabla). En las condiciones suaves ensayadas, y en los diferentes test catalíticos de hidrogenación todos los catalizadores han resultado activos incrementando su actividad con la temperatura de reacción. Existe una clara dependencia de la selectividad de las reacciones (hacia la obtención de metil isobutilcetona MIBC, en el caso de la hidrogenación de acetona, o de alcohol crotilico en el caso de hidrogenación de crotonaldehído) con la presencia y el porcentaje de Sn como promotor, la temperatura de reacción y las características de acidez del material utilizado como soporte.

Tabla. Carga de rodio incorporada, dispersión (D%) y tamaño de partícula metálica [d(nm)], en una familia de catalizadores.

Catalizador	Rh	D (%)	d (nm)	Catalizador	Rh	D(%)	d(nm)
Rh /Sílice	0.43	28	3.9	Rh / La-MCM-41	0.95	43	2.5
Rh 1 Sn/Sílice	0.77	38	2.8	Rh 1 Sn / La-MCM-41	0.72	97	1.1
Rh 1.7 Sn /Sílice	0.92	77	1.4	Rh 1.7 Sn / La-MCM-41	0.96	83	1.3
Rh /MCM-41	0.47	64	1.7	Rh / Al-MCM-41	0.86	65	1.7
Rh 1 Sn /MCM-41	0.86	52	2.1	Rh 1 Sn / Al-MCM-41	0.82	81	1.3
Rh 1.7 Sn /MCM-41	0.97	47	2.3	Rh 1.7 Sn / Al-MCM-41	0.96	58	1.9

4. Conclusiones

Se han obtenido catalizadores con nanopartículas de Rh soportado en todos los materiales utilizados [óxidos comerciales, arcillas naturales, y modificadas (con pilares, productos zeolíticos y heteroestructurados), MCM-41 y SBA-15] como soportes, resultando soportes idóneos para preparar catalizadores de Rh (y Rh promovido con Sn en su caso) a partir de una especie organometálica de Rh por el procedimiento de intercambio iónico/química superficial organometálica (SOMC). Todos los catalizadores han resultado activos en los test catalíticos ensayados con selectividades dependientes de las características del soporte (acidez y/o presencia de promotor).

Referencias

1. C. Blanco, R. Ruiz, C. Pesquera, F. González, Appl. Organometal. Chem. 16 (2002) 84-93.
2. R. Ruiz, C. Pesquera, F. González, C. Blanco, Appl. Catal. A: Gen. 257 (2004) 165-175.
3. C. Blanco, V. Krstic, F. González, C. Pesquera, Chem. Ind. Chem. Eng. Q. 65(1) (2011) 37-42.

Agradecimiento: A la Universidad de Cantabria (Proyecto 51.DI03.648, Doctorado Industrial).

Dedicado a la Prof.^a Juana Herrero, con motivo de su jubilación.

Development of highly efficient Cu versus Pd catalysts supported on graphitic carbon materials for the reduction of 4-nitrophenol at room temperature

M.V. Morales^{a,*}, M. Rocha^b, C. Freire^b, E. Asedegbega-Nieto^a, E. Gallegos-Suarez^{a,c}, I. Rodríguez-Ramos^c, A. Guerrero-Ruiz^a

^a Department of Inorganic Chemistry and Chemical Engineering, UNED, Madrid, Spain.

^b Department of Chemistry and Biochemistry, University of Porto, Porto, Portugal.

^c Institute of Catalysis and Petrochemistry, CSIC, Madrid, Spain.

*Corresponding author: mvmorales@ccia.uned.es

1. Introduction

In recent years, non-microporous carbon materials such as high surface area graphites (HSAG) and graphene-based materials are widely used for the dispersion of metal nanoparticles. Apart from their already known suitable properties as catalysts supports, these graphitic materials offer the possibility to interact with organic molecules through π -stacking interactions, remarkably in the case of graphene, which has positioned as the key material in developing superior heterogeneous catalytic systems [1].

The reduction of 4-nitrophenol (4-NP) to 4-aminophenol (4-AP) is perhaps the most frequently used reaction to test the catalytic activity of metal nanoparticles in aqueous solution as it is considered a model catalytic reaction [2]. Gold is by far the most extensively studied catalyst for this reaction followed by other noble metals such as Ag, Pd and Pt. Compared with noble metals, Cu is an economical alternative. However, less attention has been focused on it in spite of the fact that some studies have already shown that copper could represent a potential alternative in this reduction reaction since great conversions and stability can be reached with it [3].

2. Experimental

Two carbon materials were employed as supports: a commercial HSAG (Timcal) and a lab synthesized graphene material, prepared by thermal expansion of a graphite oxide, previously obtained by oxidation of a natural graphite of 200 mesh [4]. The catalysts were prepared by the wetness impregnation technique using an aqueous solution of the metal precursors with the adequate concentration to incorporate a metal loading of 5 wt% to the supports. The metal precursors were $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ for copper catalysts (Cu/HSAG and Cu/GOE) and $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ for the palladium catalyst (Pd/HSAG). In the next step, the catalysts were reduced at room temperature employing an aqueous solution of NaBH_4 . The reduced catalysts were characterized by N_2 physisorption, XRD, XPS and TEM.

The reduction of 4-NP to 4-AP was carried out at room temperature, employing a solution of 0.05 mM of 4-NP and 50 mM of NaBH_4 of reducing agent. After the addition of a known quantity of catalyst, the solution was maintained stirring and the degradation of 4-NP was monitored by UV-Vis spectroscopy.

3. Results and discussion

First of all, control experiments indicated that neither adsorption nor degradation of 4-NP took place in absence of metal nanoparticles. In our reaction conditions, as NaBH_4 is in large excess compared with 4-NP,

it is reasonable to assume its concentration remains constant all through the reaction. In this context, the kinetic expression can be adjusted to a pseudo-first order reaction and the experimental data are represented in Figure 1. Cu and Pd catalysts supported on HSAG displayed excellent catalytic activity with comparable values of apparent rate constant, k_{app} (Fig. 1a). Concerning Cu supported on the graphene material, this catalyst displayed even superior catalytic performance (Fig. 1b) in spite of the fact the average particle size measured for this catalyst is very similar ($d=8.9$ nm) to that observed in Cu/HSAG ($d=9.8$ nm). This is explained in terms of the special characteristic of graphene: in Cu/GOE, graphene not only acts as a metal nanoparticles carrier but it also contributes to the acceleration of the reaction via π - π interactions with 4-NP, facilitating the transfer of electrons from BH_4^- to sp^2 hybridized nitro group of 4-NP.

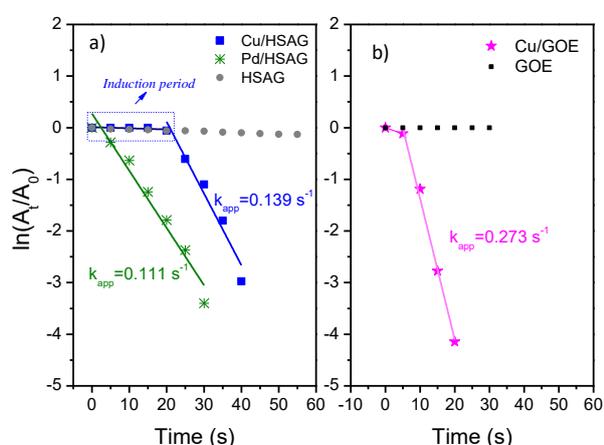


Figure 1. Pseudo-first order plots of 4-NP reduction.

[4-NP]=0.05 mM, $[NaBH_4]=50$ mM and [catalyst]=0.5 mg/mL for Cu and Pd supported on HSAG and 0.17 mg/mL for Cu/GOE.

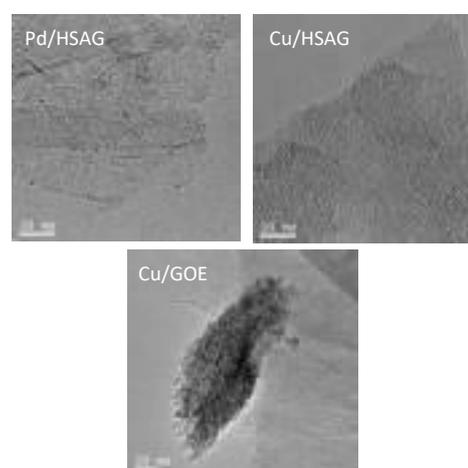


Figure 2. TEM images of the catalysts.

Cu/HSAG displayed high stability during 10 consecutive catalytic cycles while the stability shown by Cu/GOE fall after five cycles. In the first case, metal nanoparticles are mainly located at the edges of the graphite layers, which prevent metal from leaching (Figure 2). However, when a graphene material was used to support Cu nanoparticles, they are unevenly dispersed on the support, forming agglomerations (Fig.2), indicating weaker metal-support interactions, which would lead to metal leaching after several uses.

4. Conclusions

After comparison with the literature findings, it was found that Cu/HSAG is one of the most active and stable catalyst reported to date. In general, the small metal particle size, the large surface area, the support adsorption capacity and the electron transfer ability of the graphitic support are the main reasons for its excellent catalytic performance found for this reaction.

References

1. P. Serp, B. Machado, Nanostructured carbon materials for catalysis. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2015.
2. P. Hervés, M. Pérez-Lorenzo, L. M. Liz-Marzán, J. Dzubiella, Y. Lu, M. Ballauff, Chem. Soc. Rev. 41 (2012) 5577-5587.
3. A.K. Patra, A. Dutta, A. Bhaumik, Catal. Commun. 11 (2010) 651-655.
4. M.V. Morales, E. Asedegbega-Nieto, B. Bachiller-Baeza, A. Guerrero-Ruiz, Carbon 102 (2016) 426-436.

Comparative study of Au nanoparticles supported on ZnO and on TiO₂ for the dehydrogenation reaction of ethanol

E. Asedegbega Nieto,^{a*} M. V. Morales,^a E. Castillejos-López,^a B. Bachiller-Baeza,^b A. Guerrero-Ruiz^a

^a *Department of Inorganic Chemistry and Chemical Engineering, UNED, Madrid, Spain*

^b *Institute of Catalysis and Petrochemistry, CSIC, Madrid, Spain*

*Corresponding author: easedegbega@ccia.uned.es

1. Introduction

Ethanol dehydration and dehydrogenation reactions are widely studied owing to the valuable chemicals thereby obtained [1,2]. For instance, the dehydrogenation of ethanol produces acetaldehyde which is an intermediate for the synthesis of higher C₄ hydrocarbons. At the same time, simple probe molecules such as ethanol can serve investigation purposes when trying to understand the behavior of catalysts as refers to the optimum nanoparticle size of active phase [3], metal-support interaction and causes of deactivation, among others. In this contribution, we summarize the results obtained in the dehydrogenation reaction of ethanol over Au NP supported on ZnO and TiO₂.

2. Experimental

Catalysts were prepared employing the deposition-precipitation method. In all cases a solution of H₂AuCl₄ in an aqueous-methanol mixture was added to the support (ZnO tetrapods prepared by CVD method [4,5] or commercial TiO₂ (P25)). Parameters such as pH, temperature and time were carefully monitored in order to obtain samples of specific Au nanoparticle sizes. Table 1 summarizes the as-synthesized catalysts as well as some of their characterization and reaction results. Catalytic tests were carried out at atmospheric pressure in a fixed-bed continuous flow reactor and reaction products were analyzed in a gas chromatograph equipped with FID detector. The dehydrogenation reaction was studied at 300 °C during 400 minutes.

3. Results and discussion

Results obtained revealed the influence of both support employed and Au NP size. The series of TiO₂ supported catalysts offered smaller particles and at the same time exerted significantly higher initial conversion values, although these latter decreased drastically especially in samples of smallest particle sizes. As for the series of ZnO supported samples, more moderate initial conversion were achieved and in all cases deactivation was hardly observed even for samples with sizes as small those observed in the TiO₂ series. Characterization results of both fresh and used catalysts revealed important facts which aided in elucidating the reasons for deactivation. IR bands corresponding to the presence of carbon species are more pronounced in TiO₂ supported samples. This would be due to the deposition of coke on the Au NP inhibiting their activity. This evidence could be confirmed by XPS analyses where, as can be seen in Figure 1, used samples differ from fresh ones in an increase in C atomic ratio as well as a decrease in that of Au in the former. Furthermore, aided by thermogravimetric analysis coupled with mass spectrometry, mass

fragments of carbon deposits poisoning the catalysts' surface were identified. The nature of the fragments observed was in good consonance with product distribution obtained with the different catalysts studied.

Table 1. Particle size of samples and conversion values after 400 minute into the reaction

Catalysts	Conversión (%) 400 mins	NP size nm (TEM)	Catalysts	Conversión (%) 400 mins	NP size nm (TEM)
AuTiO ₂ -1	3.8	2.2	AuZnO-a	13.0	1.9
AuTiO ₂ -2	15.7	3.4	AuZnO-b	4.8	6.5
AuTiO ₂ -3	9.3	5.0	AuZnO-c	2.5	12.6
TiO ₂	2.6		ZnO	4.5	

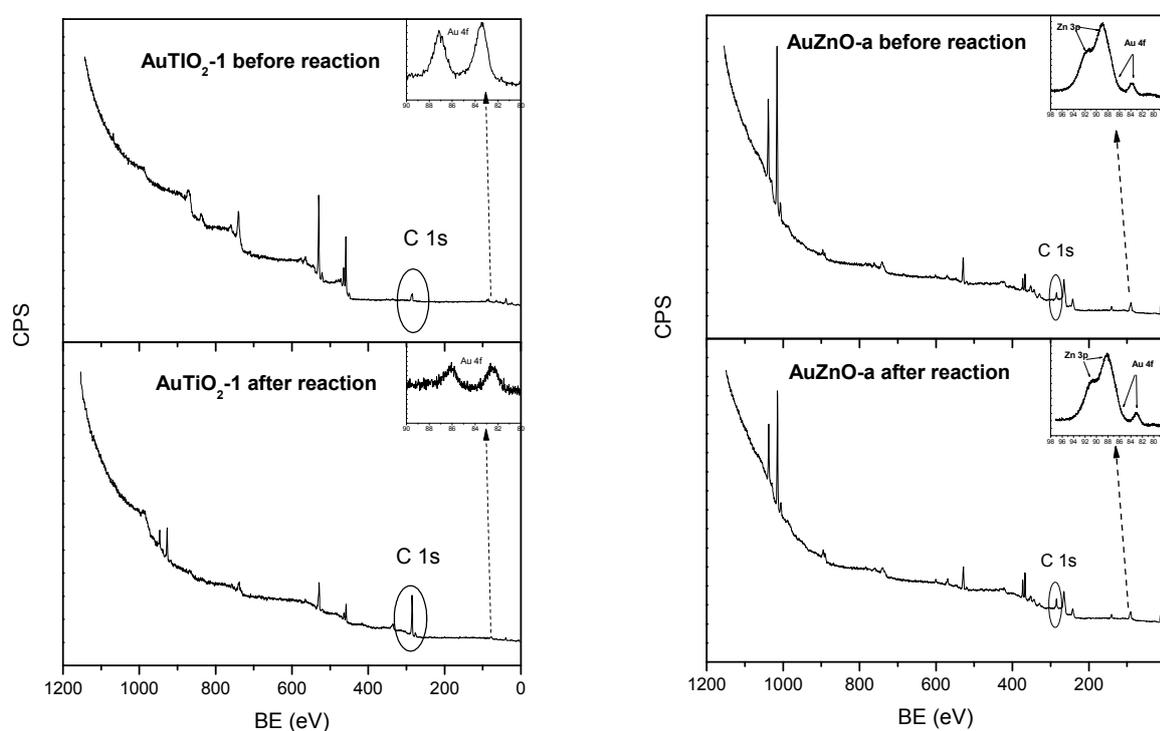


Figure 1. XPS spectra of fresh and used AuTiO₂-1 and AuZnO-a samples.

4. Conclusions

The nature of the support plays a key role in the Au nanoparticle size of resulting catalyst as well as in its behavior in the dehydrogenation reaction of ethanol. On one hand, TiO₂ support enhances the formation of smaller metal particle sizes; catalysts exert higher initial activity and are prone to rapid deactivation. On the other hand, with ZnO although lower activity values were obtained, catalysts were not so easily deactivated.

References

1. E. V. Makshina, M. Dusselier, W. Janssens, J. Degève, P. A. Jacobs, B. F. Sels, *Chem. Soc. Rev.*, 43 (2014) 7917-7953.
2. M. Zhang, Y. Yu, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 9505-9514.
3. Y. Guan, E.J.M. Hensen, *Appl. Catal. A: Gen.* 361 (2009) 49-56.
4. R. Bacsa, J. Dexpert-Ghys, M. Verelst, A. Falqui, B. Machado, W. S. Bacsa, P. Chen, S. M. Zakeeruddin, M. Graetzel, P. Serp, *Adv. Funct. Mater.*, 19 (2009) 875-886.
5. N. Reuge, R. Bacsa, P. Serp and B. Caussat, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 1984-19852.

Preparación de fibras de carbono funcionalizadas con fósforo con propiedades catalíticas ácidas mediante electrohilado de lignina Alcell

F.J. García-Mateos, J.M. Rosas, J. Rodríguez-Mirasol,* T. Cordero

Universidad de Málaga, Andalucía Tech, Facultad de Ciencias, Dpto. de Ingeniería Química, Campus de Teatinos s/n, 29010 Málaga.

**mirasol@uma.es*

1. Introducción

La lignina se ha venido usando como precursor de materiales de carbono debido a su, constitución, abundancia, carácter renovable y bajo coste. En este trabajo se estudia la técnica de electrospinning, como una herramienta sencilla y versátil, para la preparación, en un solo paso, de fibras de lignina funcionalizadas con P, a partir de disoluciones de lignina Alcell, etanol y H_3PO_4 . La obtención de los catalizadores finales se ha llevado a cabo mediante distintos tratamientos térmicos con el objeto de generar fibras de carbono con grupos funcionales superficiales de fósforo, con diferentes propiedades físico-químicas, que puedan ser usadas en diferentes aplicaciones catalíticas.

2. Experimental

Se han preparado fibras de carbón activado mediante electrospinning de mezclas de lignina Alcell, etanol y H_3PO_4 (masa H_3PO_4 /masa lignina = 0.3). Para ello se ha usado una configuración coaxial¹ de la instalación de electrospinning, donde la disolución de mezcla de lignina/etanol/ H_3PO_4 se ha introducido por la aguja interna y se ha impulsado etanol, como disolvente, por la aguja externa. Las fibras de lignina se han sometido a un proceso de termo-estabilización oxidativa en un horno tubular a 200 °C en presencia de aire y, posteriormente, se han carbonizado a 500 y 900 °C en presencia de N_2 . Finalmente, las fibras carbonizadas a 900 °C se han tratado térmicamente hasta 1200 y 1600 °C en atmósfera de N_2 . La textura porosa se ha caracterizado mediante adsorción física de gases (N_2 a -196 °C y CO_2 a 0 °C). La química superficial se ha estudiado mediante espectroscopia fotoelectrónica de Rayos-X (XPS) y desorción térmica programada de CO y CO_2 (DTP). La resistencia a la oxidación de los catalizadores se ha analizado mediante termogravimetría en atmósfera oxidante (TGA) y la morfología superficial se ha examinado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Las propiedades ácidas de los catalizadores se han analizado mediante adsorción-desorción de piridina y descomposición de isopropanol en fase gaseosa (presión parcial = 0.0185 atm) a presión atmosférica en un reactor de lecho fijo. A efectos comparativos, se ha realizado el test catalítico de descomposición de isopropanol sobre un catalizador ácido conocido, como es la $\gamma-Al_2O_3$.

3. Resultados y discusión

Se han obtenido fibras de carbono funcionalizadas con P con distintas propiedades texturales, obteniéndose un valor máximo de área superficial, de $1150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, a la temperatura de carbonización de 900 °C. Los tratamientos térmicos a elevadas temperaturas, 1200 y 1600 °C, producen una contracción de la textura porosa de las fibras de carbono, obteniéndose un área superficial de $820 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ cuando se usó

una temperatura de tratamiento de 1600 °C. La carbonización a distintas temperaturas permite la preparación de catalizadores carbonosos con una rica y variada química superficial, obteniendo en su superficie grupos de fósforo tipo C-O-P y C-P-O^{2,3}. Al aumentar la temperatura de tratamiento térmico se obtiene un aumento de los grupos superficiales de fósforo más reducidos, principalmente tipo C₃PO, en la superficie del catalizador carbonoso². Los resultados de la adsorción de piridina y 2,6-dimetil-piridina indican que los sitios ácidos predominantes en la superficie de los catalizadores preparados son de tipo Brønsted. En la Figura 1 se muestran los perfiles de conversión y selectividades para la descomposición de isopropanol sobre los catalizadores carbonosos preparados. Se observan conversiones del 100 % a temperaturas comprendidas entre 250 y 350 °C, excepto para el catalizador obtenido a 1600 °C, con selectividades muy altas a propileno (≈ 100 %), en todos los casos, debido al carácter ácido de los catalizadores preparados con H₃PO₄³. Se ha observado que la actividad catalítica aumenta con el contenido en fósforo superficial, siendo el catalizador más activo el preparado a 1200 °C. Este catalizador es comparable, en términos de acidez, con el catalizador comercial de γ-Al₂O₃, observándose en los perfiles de conversión en función de la temperatura (Figura 1) un retraso de unos 20 °C.

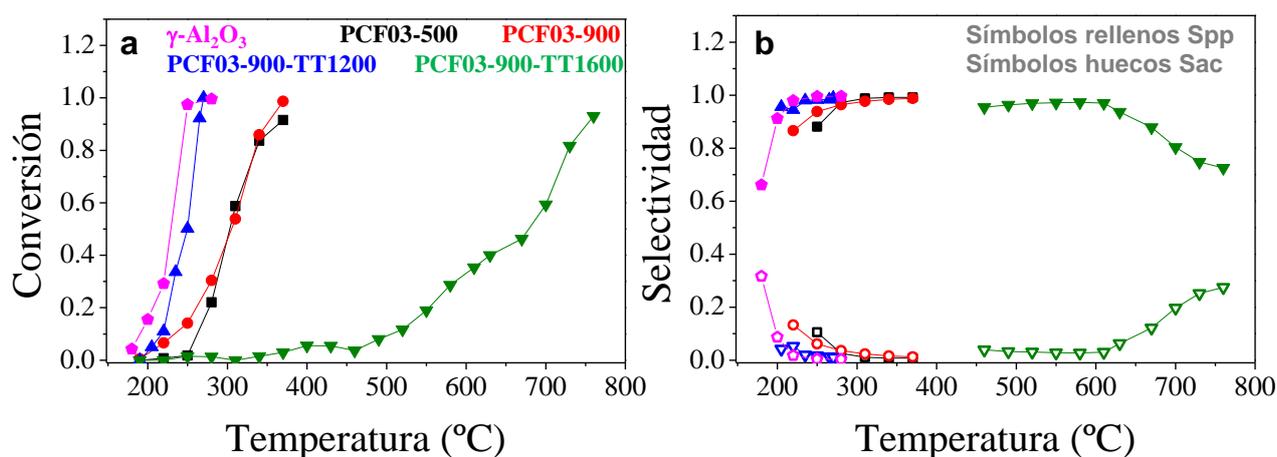


Figura 1. Conversión de isopropanol sobre los catalizadores carbonosos ácidos (a) y selectividad (b) hacia propileno (pp) o acetona (ac).

4. Conclusiones

Se han obtenido fibras de carbón activo con distintas características texturales y química superficial. El uso de H₃PO₄ como agente activante dota a los catalizadores carbonosos de elevada superficie y grupos superficiales de fósforo, responsables de la acidez de estos catalizadores. Los sitios ácidos de las fibras de carbón activado obtenidas son principalmente de tipo Brønsted. En el test catalítico de descomposición de isopropanol se han obtenido conversiones del 100 % a temperaturas comprendidas entre 250 y 350 °C, con selectividades a propileno muy altas. Se han obtenido catalizadores con acidez superficial similar a la de una alúmina comercial.

Referencias

1. M. Lallave, J. Bedia, R. Ruiz-Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, J.C. Otero, M. Marquez, A. Barrero, I.G. Loscertales, *Adv. Mater.* 19(23) (2007) 4292-4296.
2. M.J. Valero-Romero, F.J. García-Mateos, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero. *Fuel Process Technol* 157 (2017) 116-126.
3. J. Bedia, J.M. Rosas, D. Vera, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero. *Catal Today.* 158 (2010) 89-96.

Caracterización del comportamiento redox de sistemas nanoestructurados tipo core@shell ZrO₂-CeO₂

Adrián Barroso-Bogeat,^{a,b,*} Ginesa Blanco-Montilla,^{a,b} José María Pintado Caña,^{a,b} José Juan Calvino-Gámez^{a,b}

^a *Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Universidad de Cádiz, Puerto Real (Cádiz), España*

^b *Instituto de Investigación en Microscopía Electrónica y Materiales (IMEYMAT), Universidad de Cádiz, Puerto Real (Cádiz), España*

*Autor principal: adrian.barroso@uca.es

1. Introducción

Durante los últimos años ha surgido un creciente interés en la preparación de sistemas nanoestructurados tipo core@shell basados en nanopartículas (NPs) de ZrO₂ recubiertas con una capa de CeO₂ de espesor nanométrico. Estos nanocomposites han sido considerados como una alternativa prometedora a la disolución sólida ZrO₂-CeO₂ tradicionalmente empleada en catalizadores de tres vías para el tratamiento de los gases de escape de vehículos¹. Entre las principales ventajas de este tipo de nanomateriales destacan la reducción en el contenido de cerio, idealmente sin pérdida asociada en la actividad catalítica y las propiedades redox, así como la posibilidad de estudiar la interfase ZrO₂-CeO₂, la cual desempeña un papel fundamental en la estabilización y dispersión del CeO₂². A pesar de los múltiples esfuerzos destinados a la síntesis de nanoestructuras core@shell ZrO₂-CeO₂, sus propiedades redox, que determinan en gran medida el comportamiento catalítico³, no han sido igualmente estudiadas y comprendidas. En este contexto, el objetivo de esta comunicación es arrojar algo de luz sobre el comportamiento redox de este tipo de sistemas, con especial atención a la relación existente entre el mismo y los cambios nanoestructurales y composicionales observados tras varios tratamientos redox consecutivos a elevada temperatura.

2. Experimental

Nanopartículas de ZrO₂ comerciales (Sky Spring), con morfología casi esférica y tamaño promedio de partícula en el rango entre 20 y 30 nm, fueron empleadas como soporte. Un recubrimiento de CeO₂ equivalente a 3 monocapas se depositó mediante precipitación química de Ce(NO₃)₃·6H₂O, empleando la base hexametilentetramina (HMT) como agente precipitante, de acuerdo con el procedimiento descrito por Zhao y col.⁴ La adición de una disolución acuosa de HMT (relación molar HMT/Ce³⁺ = 5) se realizó lentamente (20 mL·h⁻¹) sobre una suspensión de las NPs de ZrO₂ en una disolución de Ce(NO₃)₃·6H₂O en etanol comercial. El precipitado resultante, tras ser separado por centrifugación, lavado con etanol y secado en estufa a 80 °C durante 12 h, se calcinó en horno mufla a 350 °C durante 2 h. El comportamiento redox del nanocomposite fue estudiado mediante reducción térmica programada (TPR) en H₂(5%)/Ar, seguida mediante espectrometría de masas. Previamente a cada experimento de TPR, la muestra fue oxidada en O₂(5%)/He a 350 °C durante 1 h. Dos series de experimentos de TPR fueron realizadas. En la primera de ellas, la muestra se sometió a tres ciclos consecutivos de TPR hasta una temperatura máxima de

900 °C durante 1 h. Por su parte, la segunda serie consistió en varios experimentos de TPR sucesivos a temperaturas máximas crecientes (500, 600, 700, 800 y 900 °C), también durante 1 h.

3. Resultados y discusión

El perfil de TPR para la muestra $ZrO_2@CeO_2$ fresca (Fig. 1, dcha.) presenta un pico intenso y estrecho a 500 °C, seguido por una banda muy ancha centrada en torno a 700 °C. La primera característica se asocia con la reducción superficial de los cristales de CeO_2 soportados de tamaño nanométrico, mientras que la banda se atribuye mayoritariamente a la reducción de especies carbonato y, en menor medida, del CeO_2 masivo. Cuando la muestra resultante de este experimento se somete a dos ciclos de TPR adicionales en idénticas condiciones, los perfiles registrados se asemejan bastante entre sí y al comportamiento observado para óxidos mixtos $Ce_xZr_{1-x}O_2$ con valores de área superficial similares⁶. Este hecho sugiere que, durante el primer tratamiento reductor hasta 900 °C, los cationes cerio se integran en la red monoclinica de ZrO_2 para formar una disolución sólida, contrariamente a los resultados recientemente publicados.²

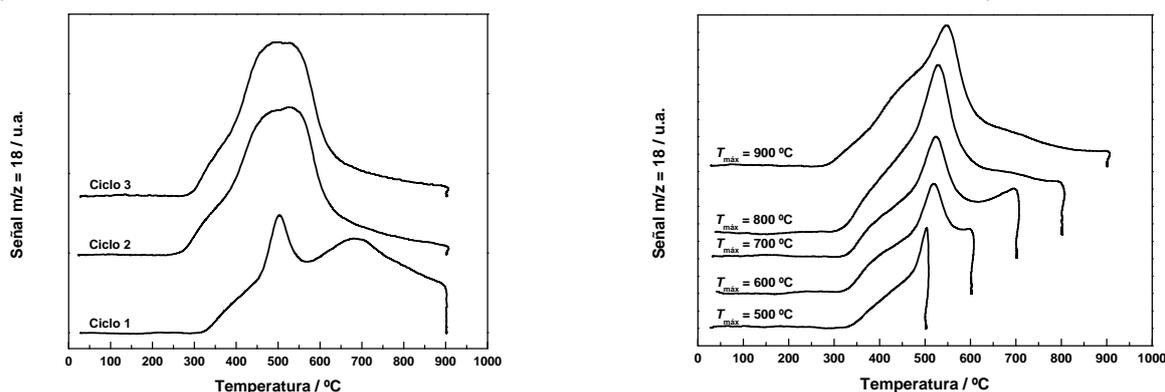


Figura 1. Curvas de evolución de agua ($m/z = 18$) durante los experimentos de TPR para el nanocomposite $ZrO_2@CeO_2$.

Con objeto de determinar la temperatura mínima a la que se produce dicha integración, se realizaron varios experimentos de TPR sucesivos a temperaturas crecientes entre 500 y 900 °C (Fig. 1, izqda.). Los perfiles registrados parecen indicar que los cambios más relevantes ocurren en el intervalo entre 800 y 900 °C.

4. Conclusiones

El comportamiento redox de sistemas nanoestructurados $ZrO_2@CeO_2$ es el resultado de una serie de procesos complejos que actúan simultáneamente y parecen conducir, en última instancia, a la formación de óxidos mixtos $Ce_xZr_{1-x}O_2$.

Referencias

1. J. Kašpar, P. Fornasiero, J. Solid State Chem. 171 (2003) 19-29.
2. M. Ozawa, M. Takahashi-Morita, K. Kobayashi, et al., Catal. Today 281 (2017) 482-489.
3. S. Bernal, J.J. Calvino, M.A. Cauqui, Catal. Today 50 (1999) 175-206.
4. X. Zhao, R. Long, Y. Chen, et al., Microelect. Eng. 87 (2010) 1716-1720.
5. F. Giordano, A. Trovarelli, C. de Leitenburg, et al., J. Catal. 193 (2000) 273-282.
6. H. Vidal, J. Kašpar, M. Pijolat, et al., Appl. Catal. B 30 (2001) 75-85.

Understanding the role of acid-base functional groups in the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide reaction

Alberto Rodríguez-Gómez^{a*}, Francisco Platero, Alfonso Caballero^a

^aInstituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (CSIC-University of Sevilla) and Departamento de Química Inorgánica, Av. Americo Vespucio, 49, Sevilla, 41092, Spain

*Corresponding author: albrodqom@icmse.csic.es

1. Introduction

Nowadays, hydrogen peroxide production is carried out by the anthraquinone oxidation process (AO). This process produces a high yield of hydrogen peroxide but it requires several purification steps which are environmentally unfavorable. Thus, an alternative to the AO process could be the catalytic direct synthesis of hydrogen peroxide (DSHP) from hydrogen and dioxygen. A small-scale production of hydrogen peroxide by this method could make economically viable some industrial processes as the propylene oxidation to propylene oxide (HPPO process)¹ or the hydroxylation of benzene to fenol². However, side reactions as hydrogenation and decomposition of hydrogen peroxide to the elements strongly limit the feasibility of this direct synthesis. In this way, the uncoupling of these reactions from hydrogen peroxide synthesis has been extensively studied using acid and halide promoters³, modifying support properties⁴ or allowing the active metals (mainly Pd) with other noble and non-noble metals^{5,6}.

In order to unravel the role that functional groups on a silica support offers to the catalytic performance in terms of productivity and selectivity, we have prepared and characterized a series of catalytic systems based on palladium-gold supported in an organic functionalized mesoporous silica SBA-15 by thiol, sulphonic and/or amine groups.

2. Experimental

A series of palladium-gold catalysts supported in functionalized mesoporous silica SBA-15 was prepared by an ion exchanged method for a total charge of 5% and a Pd/Au molar ratio of 1.85. The support was grafted with different organosilane precursors to obtain -SH, -SO₃H and -NH₂ surface groups. These catalytic systems were characterized by TEM, XPS, Zeta potential, XRD and tested in the direct synthesis of hydrogen peroxide (DSHP) reaction. Catalytic test was carried out in a batch reactor at 2 °C and 40 bars of total pressure (H₂/O₂/CO₂) with the catalyst dispersed in a methanol/water solution. Also, the hydrogenation/decomposition of hydrogen peroxide activity was studied with the same conditions as for the synthesis but in the absence of oxygen. As a reference, a non-functionalized catalyst prepared by incipient wetness impregnation was also studied.

3. Results and discussion

Table 1 displays some data of BET, XPS and TEM. As shown, the specific surface area calculated through the BET method for SBA-15 decreases from 560 to about 500 m²g⁻¹ for the mercapto (-SH) and sulphonic (-

	S_{BET} (m ² ·g ⁻¹)	Pore volume (cm ³ ·g) _{BHJ}	Pd _{surf.} /Au _{surf.} by XPS (%at)	XPS Pd/Au molar ratio	Particle size by TEM (nm)
Au-Pd/SBA-15	560	0.56	1.09/0.77	1.42	1.7-25.5
Au-Pd/SBA-15-SH	500	0.51	0.70/0.25	2.80	0.2-1.4
Au-Pd/SBA-15-SO ₃ H	492	0.51	0.41/0.08	5.13	0.6-5.8
Au-Pd/SBA-15-NH ₂ -SH	261	0.34	0.83/0.18	4.61	0.3-1.4
Au-Pd/SBA-15-NH ₂ -SO ₃ H	270	0.36	0.35/0.08	4.38	0.4-6.2

SO₃H), while the amine-functionalized samples present an additional decrease till 260 m²g⁻¹. But the main observed effect of functionalization is the very narrow size distribution of Pd-Au metallic particles. So, while the Au-Pd/SBA-15 catalyst presents a heterogeneous distribution of sizes (1.7-25.5 nm), the functionalization of support strongly reduces this interval, especially in the mercapto-grafted samples, where extremely tiny particles are obtained (0.2-1.4 nm). As observed by XPS, the changes in size come together with important modifications of metallic phases. So, while the original Au-Pd/SBA-15 catalyst contains a mixture of Pd²⁺ and Pd⁰ phases, only Pd²⁺ is observed in the functionalized catalysts which according to the literature, is the active site for the selective hydrogen peroxide production.

Figure 1 shows the results of hydrogen peroxide production [A] and hydrogenation/decomposition [B] for the different fresh catalytic systems at different reaction times (0.5, 2 and 4 hours). As shown, both bi-functionalized samples display a linear production in time, with no decay up to 4 hours on stream. Besides, the -SO₃H grafted sample presents also a high productivity, which according to data in Table 1 seems to correlate this high activity with the surface enrichment of Pd in the metallic phases observed by XPS. On the other side, these bi-functionalized samples also presents the lower hydrogenation/decomposition activity (Figure 1B), especially the Au-Pd/SBA-15-NH₂-SH catalyst which after 4 hours of reaction, only a 15% of peroxide is consumed. So, the combination of Pd surface-enriched particles with very tiny and homogeneous metallic particles seems to yield the best catalytic sites for the DSHP reaction.

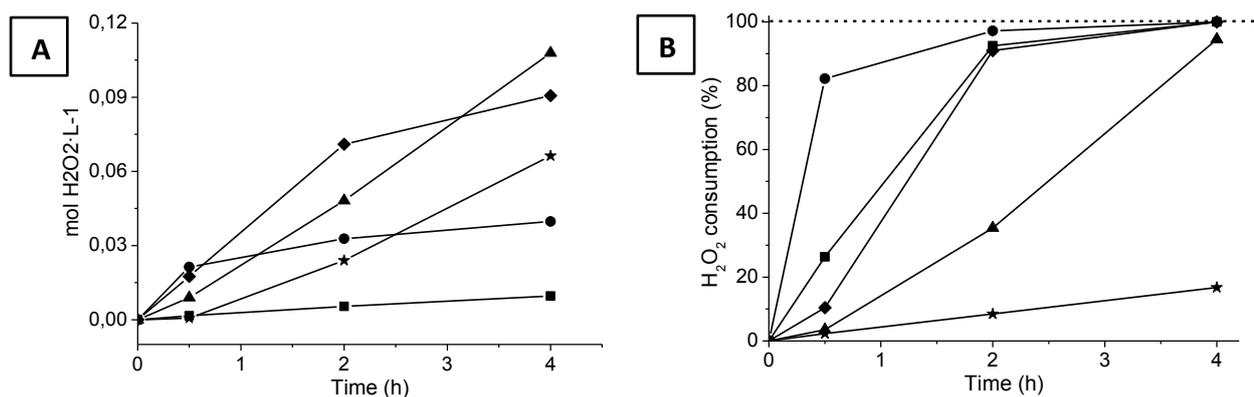


Figure 1. Hydrogen peroxide production [A] and hydrogenation/decomposition activity [B]: Au-Pd/SBA-15 (●), Au-Pd/SBA-15-SH (■), Au-Pd/SBA-15-SO₃H (◆), Au-Pd/SBA-15-NH₂-SH (★) and Au-Pd/SBA-15-NH₂-SO₃H (▲),

4. Conclusions

Functionalization of a mesoporous silica support by means of organic groups has allowed us to control the particles sizes of Pd-Au particles supported on SBA-15. Besides, the use of different surface groups changes the structure of bimetallic particles, as well as the oxidation state of palladium, mainly stabilized as Pd²⁺ entities. The combination of these factors has yielded catalyst with very different peroxide production and decomposition. The best result has been obtained for bi-functionalized samples, especially the Au-Pd/SBA-15-NH₂-SH.

References

1. V. Russo, R. Tesser, E. Santacesarea and M. Di Serio, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **52** (2013) 1168-1178
2. B. Puertolas, A.K. Hill, T. García, P. Bolsona and L. Torrente-Murciano, *Catalysis Today* **248** (2015) 115-127
3. V.R. Choudhary, C. Samanta and P. Jana, *Applied Catalysis A: General* **317** (2007) 234-243
4. N.N. Edwin, J.K. Edwards, A.F. Carley G.J. Hutchings et al., *Green Chemistry* **10** (2008) 1162-1169
5. J.K. Edwards, S. J. Freakley, A.F. Carley, C.J. Kiely and G.J. Hutchings, *Accounts of Chemical Research* **47** (2014) 845-854
6. S. J. Freakley, Q. He, J.H. Harry, G.J. Hutchings et al., *Science* **351** (2016) 965-968

Recubrimiento de SAPO-34 sobre soportes cerámicos

M. Romero*, I. Suarez, M.I. Domínguez, M.A. Centeno, J.A. Odriozola

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

**mromero21@us.es*

1. Introducción

Los silicoaluminofosfatos (SAPO's) son zeotipos constituidos a partir de tetraedros $[\text{SiO}_4]$, $[\text{AlO}_4]^-$ y $[\text{PO}_4]^+$, con un sistema de cavidades o canales tridimensionales de distinto tamaño, donde se alojan cationes y moléculas de agua. Está ampliamente argumentado que el SAPO-34, zeotipo con estructura tipo chabazita, posee importantes aplicaciones catalíticas. Por ejemplo, el sistema Cu/SAPO-34 posee una alta actividad catalítica y estabilidad hidrotérmica en la eliminación de NO_x de los gases de escape de motores diésel. Para esta aplicación, la mejor opción es soportar los cristales de SAPO-34 sobre un material cerámico que tenga estabilidad hidrotérmica, baja expansión térmica y un precio económico¹. Otra aplicación de interés, es el uso de SAPO-34 en su forma protónica como catalizador para procesos de conversión de metanol o de éter dimetílico a olefinas (MTO/DTO). La estructura del SAPO-34, con microporos de 0,38 nm favorece la selectividad, mejorando la productividad. Debido a la fuerte exotermicidad de estas reacciones y la rápida desactivación del SAPO-34, el uso de un reactor de lecho fluidizado es una buena alternativa. Para ello, se realiza el crecimiento del SAPO-34 sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, lográndose la misma actividad y selectividad que con cristales libres de SAPO-34². Estos ejemplos ponen de manifiesto el interés tecnológico de conseguir controlar de forma efectiva el recubrimiento de superficies cerámicas con estos zeotipos. Dentro de este contexto, se estudian diversas estrategias encaminadas al recubrimiento de dos tipos de sustratos cerámicos (silicato de aluminio, mullita, y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) con SAPO-34 para su posible empleo en aplicaciones catalíticas.

2. Experimental

El SAPO-34 ha sido preparado mediante síntesis hidrotermal, empleando morfolina como agente director de estructura. La relación molar $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:\text{SiO}_2:\text{Morfolina}:\text{H}_2\text{O}$ empleada fue 1:1.06:1.08:2.09:66. Los precursores se mezclan obteniéndose un "gel de síntesis" que se somete a tratamiento hidrotermal a 200°C, finalmente el sólido se filtra, se lava con agua destilada y se calcina a 550°C durante 6h.

El depósito del SAPO-34 sobre el material cerámico se ha llevado a cabo mediante dos métodos distintos:

Crecimiento in situ: Consiste en añadir la pieza cerámica en el interior del reactor para que en la síntesis hidrotermal se forme el SAPO-34 directamente sobre la pieza. El crecimiento se ha realizado con o sin tratamiento de siembra previa. El proceso de siembra puede hacerse por distintas técnicas: frotación de la cerámica con una suspensión de cristales previamente sintetizados, inmersión en dicha suspensión o siembra previa del gel de síntesis. Conforme a la literatura, la siembra previa aporta un mejor control del proceso de formación y disminuye el tiempo de cristalización³. Como paso previo al crecimiento in situ, se han realizado pruebas de recubrimientos iniciales del soporte con una fina capa de quitosán o celulosa que actúe como puente de unión entre el cerámico y el zeotipo, mejorando su adhesión. En el estudio se han ensayado distintos tiempos de reacción (24, 15 y 7 horas), distintas concentraciones de las suspensiones utilizadas para la siembra (0,042, 0,1, 2 y 4,75%) y la posición de la pieza en el reactor (horizontal o vertical).

Recubrimiento con SAPO-34 previamente sintetizado: La pieza cerámica se recubre por inmersión a velocidad controlada en una suspensión acuosa de SAPO-34 previamente sintetizado. A la suspensión se le adiciona un aditivo aglutinante para incrementar la adherencia de los cristales al soporte. Esta técnica permite controlar la carga de cristales de SAPO depositado en la superficie cerámica, logrando espesores uniformes y buena adherencia ⁴.

3. Resultados y discusión

Los resultados de difracción de rayos X del material sintetizado permiten corroborar la formación del SAPO-34. Las imágenes de SEM muestran que los cristales de SAPO-34 obtenidos presentan la morfología cúbica esperada con un tamaño medio de 8 μm (Fig.1).

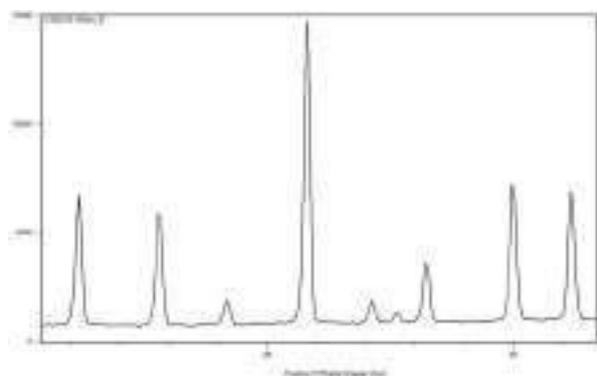


Fig. 1: Difractograma del SAPO-34 sintetizado.

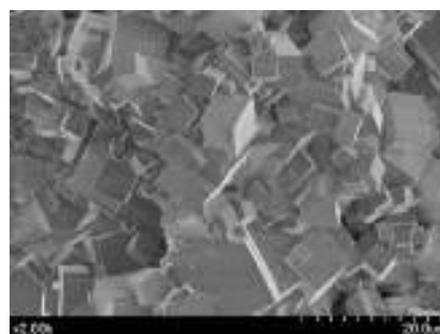


Fig.2: Micrografía de SAPO-34 crecido sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Crecimiento in situ: El tiempo óptimo de reacción es de 15 h, ya que la capa de SAPO-34 generada a mayores tiempos de reacción es excesivamente gruesa, provocando su desprendimiento y con un tiempo menor de 15 horas no se forma el SAPO-34. Para compensar la disminución en los tiempos de reacción, la suspensión empleada en la siembra debe contener 4,75% de concentración en SAPO-34 y la pieza ha de colocarse en posición vertical para evitar aumentar el depósito del material en la pieza por gravedad. Para evaluar el recubrimiento obtenido se realiza un test de adherencia, obteniéndose los mejores resultados en las piezas sembradas mediante inmersión (94%), Fig.2, y siembra del gel de síntesis (75%), con la aplicación previa de una capa intermedia de celulosa, que parece favorecer la etapa de crecimiento a la de nucleación de los cristales de SAPO.

Recubrimiento con SAPO-34 previamente sintetizado: Se logran coberturas homogéneas. Sin embargo, los resultados del test de adherencia de este método no son comparables al crecimiento directo (<30%).

4. Conclusiones

Se ha conseguido depositar de forma exitosa SAPO-34 sobre materiales cerámicos. Los métodos de crecimiento in situ con capa intermedia de celulosa permiten obtener recubrimientos con valores de adherencia superiores a los obtenidos mediante el método indirecto. Las distintas condiciones experimentales en la síntesis afectan a las propiedades del material obtenido, siendo el tiempo de síntesis un factor clave.

Referencias

- ¹ J. Wang, Y. Chen, L. Tang, W. Bao, L. Chang, L. Han, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 23(2013) 3330-3336
- ² J. ZHU, Y. Cui, Z. Nawaz, Y. Wang and F. Wei, Chinese Journal of Chemical Engineering, 18(6) 979–987 (2010)
- ³ L. C. Boudreau, M. Tsapatsis, A highly oriented thin film zeolite A, Chem. Mater, 9 (1997) 1705-1707
- ⁴ A. E. W. Beers, T. A. Nijhuis, N. Aalders, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, Appl. Catal. A: Gen. 243 (2003) 237-250

Síntesis de polímeros de coordinación de zirconio con conectores quirales para su aplicación como catalizadores heterogéneos

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

Romero-Salguero

Departamento de Química Orgánica, Instituto de Química Fina y Nanoquímica, Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Edificio Marie Curie C-3, Campus de Rabanales, Carretera Nacional IV-A, km 396, 14071 Córdoba (España). q22amgaj@uco.es

1. Introducción

Los polímeros de coordinación son un tipo de materiales híbridos que han recibido una gran atención en los últimos años.¹ Estos materiales pueden mostrar diversas propiedades que pueden modularse mediante una selección adecuada de nodos metálicos y conectores orgánicos funcionales.²

Debido a la importancia de las sustancias enantiopuras en la industria farmacéutica, agroalimentaria o cosmética, entre otras, las estructuras metal-orgánicas quirales se están aplicando en reconocimiento quiral y para la separación de enantiómeros puros a partir de mezclas racémicas.³ Además, estos materiales podrían utilizarse en catálisis asimétrica.⁴ No obstante, la síntesis de estos materiales representa un enorme desafío. Una de las aproximaciones más sencillas para obtener estos materiales es emplear ligandos orgánicos enantiopuros, como ha sido el caso de aminoácidos.⁵

En este trabajo se han utilizado productos naturales sencillos como ligandos orgánicos capaces de coordinar cationes metálicos, concretamente zirconio.⁶ El objetivo es preparar diferentes polímeros quirales, caracterizarlos mediante diferentes técnicas y evaluarlos como catalizadores en la reacción de cianosililación del benzaldehído.

2. Experimental

Se han analizado diferentes factores que influyen en la estructura de la red metal-orgánica y se han podido determinar las condiciones más óptimas de síntesis. Para ello, se han elegido diferentes productos naturales sencillos con carácter quiral (ácido L-tartárico, ácido dibenzoil-L-tartárico y ácido L-málico) y se ha utilizado una sal metálica de zirconio ($ZrOCl_4$), así como diferentes solventes (agua y dimetilformamida). Se han empleado cantidades estequiométricas de ligando orgánico y sal metálica utilizando DMF o agua dependiendo del ligando empleado. Los materiales se han sintetizado mediante síntesis solvotermal a 110 °C durante 68 h. Posteriormente, se han lavado repetidas veces y secado a vacío.

Los sólidos fueron caracterizados mediante diferentes técnicas (difracción de rayos X, análisis termogravimétrico, espectroscopia Raman y porosimetría, entre otras) y se han ensayado como catalizadores en la reacción de cianosililación del benzaldehído.

3. Resultados y discusión

Todos los materiales sintetizados presentaron una estructura amorfa, frecuente en polímeros de coordinación con zirconio. Además, sus áreas superficiales fueron moderadas, por encima de los 100 m² g⁻¹. El análisis termogravimétrico reveló que los polímeros de coordinación fueron resistentes hasta aproximadamente 300 °C. La caracterización de los componentes presentes en los materiales se llevó a

cabo mediante espectroscopia Raman. En los espectros Raman de los polímeros sintetizados con ácido L-málico y L-tartárico se pudo apreciar una banda por debajo de 3000 cm^{-1} , que demostró la existencia de parte hidrocarbonada coordinada en el material, atribuible a los carbonos sp^3 de ambos ligandos. En el caso del material sintetizado con ácido dibenzoil-L-tartárico también se pudo apreciar la banda de tensión =C-H correspondiente a los anillos aromáticos de este compuesto, por encima de los 3000 cm^{-1} . En todos los espectros desaparecieron los picos correspondientes a la tensión O-H de los grupos carboxilo, lo que podría indicar su participación en la formación del polímero de coordinación.

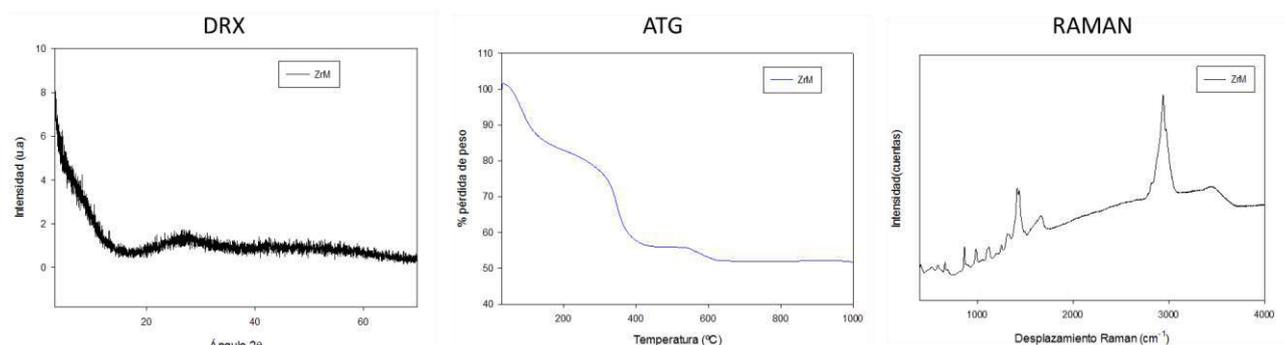


Figura 1. Caracterización del polímero de zirconio con ácido L-málico (ZrM).

Estos materiales fueron evaluados como catalizadores en la reacción de cianosililación de benzaldehído con cianuro de trimetilsililo.

4. Conclusiones

Se han obtenido estructuras metal-orgánicas utilizando ácido L-tartárico, ácido L-málico y ácido dibenzoil-L-tartárico como ligandos orgánicos quirales y zirconio como nodo metálico. Los polímeros resultantes poseen unas propiedades químicas y texturales adecuadas para su uso como catalizadores. De hecho, se ha comprobado que muestran actividad catalítica en la reacción de cianosililación de benzaldehído, obteniéndose una cianohidrina que posee un carbono asimétrico. Los resultados de enantioselectividad en la reacción serán discutidos para los diferentes materiales.

Agradecimientos

Los autores agradecen las ayudas concedidas por el Ministerio de Economía y competitividad (Proyecto MAT2013-44463-R), Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía (grupo FQM-346) y los Fondos Feder. J.A-G. agradece a la SECAT por la concesión en 2016 de una beca de "Introducción a la Investigación en Catálisis".

Referencias

1. S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 2334.
2. S. Furukawa, J. Reboul, S. Diring, K. Sumida, S. Kitagawa, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 5700.
3. Y. Peng, T. Gong, K. Zhang, X. Lin, Y. Liu, J. Jiang, Y. Cui, *Nat. Commun.* 5 (2014) 1.
4. M. Yoon, R. Srirambalaji, K. Kim, *Chem. Rev.* 112 (2012) 1196.
5. S. C. Sahoo, T. Kundu, R. Banerjee, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 17950.
6. V. Schurig, *J. Chromat. A* 906 (2001) 275.

Effect of rice starch as binder in carbon xerogel preparation

Nicolás Rodríguez Riaño^{a,b,*}, Miguel Ángel Centeno^b, Yazmin Agamez-Pertuz^a, Jose Antonio Odriozola^b

^a Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia

^b Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla. Centro Mixto Universidad de Sevilla-CSIC, Sevilla, España

* Corresponding author: nrodriguezri@unal.edu.co

1. Introduction

Carbon xerogels (CX) are porous materials obtained by carbonizing organic polymer-based gels. One of the main advantages of CX materials are that their porous structure can be controlled and tailored to fit specific applications by modifying the process conditions. Some authors have proposed the use of additives to the precursor solutions to study its effects in the gelation step and to prevent shrinkage during drying to keep or generate superficial properties [1]. Given the above, together with the interesting properties that natural polymers present in carbon structured materials and the non-reported studies in the literature of the polysaccharides influence in CX, this work present the effect of rice starch in the CX preparation.

2. Experimental

Organic xerogels were synthesized by the polycondensation of resorcinol and formaldehyde, following the procedure described by Job et al [2], using sodium carbonate as catalyst and water as solvent. The starch concentration employed was established according to the amount by weight of resorcinol, working with 0,496, 0,991 and 1,487 g (5, 10 and 15% respectively). After gelation, the obtained organic gels were pyrolyzed under nitrogen flow in a tubular furnace (100 mL/min) at 800 °C and hold for 3 h. The CX were characterized by X-ray diffraction and nitrogen adsorption – desorption isotherm at -196 °C.

3. Results and discussion

The X-ray diffractograms of the samples are presented in figure 1 and exhibited features characteristic of coal: the (002) and (100) at 25° and 44° 2θ degrees respectively. The (002) band is due to the ordering of aromatic rings and (100) and is attributed to the degree of aromatic ring condensation. The (002) band is also attributed to the stacking of graphene sheets via Van der Waals forces [3].

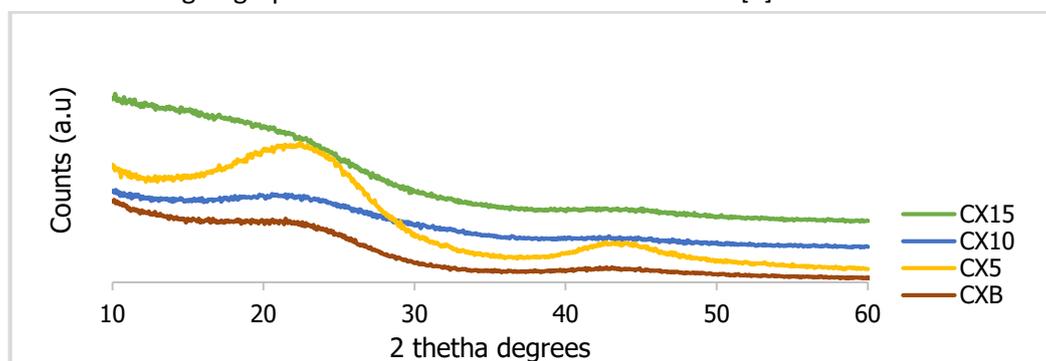


Figura 1. Powder XRD of CX

A summary of the structural properties and the lattice parameters of the samples are presented in table 1. Inter-layer spacing (d_{002}) increases with the amount of starch present in CX, finding a relation between this distance and starch concentration. The crystallite height (L_c) in CX5 is a little smaller than CXB. L_c significantly increases as the concentration of starch increases in CX10 and CX15 samples. The average number of aromatic layers per carbon crystallite (N_{ave}) just change in CX15 due to crystallite height. The R-value is

directly related to the concentration of single-graphene layers within a given sample. Lower R-values indicate higher concentrations of single layers [4]. CX samples present an interesting trend with R-value. If the concentration of starch increases, the number of single graphene layers increases, even until 1,04 in CX15, suggesting a very low crystalline material. R-value shows CX10 and CX15 are the materials with the lowest order degree. CX5 R-value is the highest, indicating that the degree of crystallinity is greater than in other samples. This suggests that CX5 has the proper amount of starch to improve the order degree in carbonaceous structures.

Table 1. Lattice parameters of CX

sample	Starch (wt%)	d002 (Å)	Lc (Å)	La (Å)	Nave	R
CXB	0	3,88	11,8	29,6	4	1,22
CX5	5	3,92	11,4	31,9	4	1,46
CX10	10	3,97	12,5	31,6	4	1,17
CX15	15	4,00	17,1	27,9	5	1,04

In table 2 it is shown the main textural features of the prepared CXs. The BET area of the carbon xerogel without starch (CXB) is near to reported by others authors [2]. The addition of starch increases the microporosity of the sample at least 5 times the micropore volume of CXB. The increase of micropore area is the most important change. CX is a material that is characterized by has a strong contribution of mesopores and a low of micropores, as observed in CXB, however CX5, CX10, and CX15 have a micropore contribution around 40 percent, this because the starch is present in their structure. Bakierska, et. al., [5] synthesized carbon aerogel through the gelatinization process of natural starches and found well developed porosity and high surface area being the microporosity the main contributor. In accordance with the above, microporosity in CX5, CX10 and CX15 is due to the structure formed by the starch during the gelation step. BJH pore diameters in CX series are characteristic of mesoporous materials, being CXB the material with the highest pore diameter.

Table 2. Surface characteristics of the CX

	BET (m ² /g)	Vol mp (cm ³ /g)	Area mp (m ² /g)	Area ext (m ² /g)	Vol pore (cm ³ /g)	BJH – pore diameter (nm)
CXB	309	0,02	32(11%)	275	0,22	15,3
CX5	596	0,12	271(45%)	325	0,59	4,9
CX10	685	0,13	292(42%)	392	1,35	11,6
CX15	617	0,10	222(36%)	395	1,14	10,6

4. Conclusiones

The effect on the chemical structure and order parameters of carbon xerogels by the addition of starch in the polymerization/gelation media were elucidated through the XRD and textural analysis. It was found possible relationships between the concentration of starch and the lattice parameters, as well as the development of microporosity in the materials due to the presence of starch.

References

- [1] N. Vera-Hincapié, E. Romero-Malagón, F. Carrasco-Marín, Y. Agámez-Pertuz, J. Díaz-Velásquez, *Adsorption*, 22 (2016) 81-87.
- [2] N. Job, F. Sabatier, J.-P. Pirard, M. Crine, A. Léonard, *Carbon*, 44 (2006) 2534-2542.
- [3] V. Likodimos, T.A. Steriotis, S.K. Papageorgiou, G.E. Romanos, R.R.N. Marques, R.P. Rocha, J.L. Faria, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, A.M.T. Silva, P. Falaras, *Carbon*, 69 (2014) 311-326.
- [4] J. Collins, D. Zheng, T. Ngo, D. Qu, M. Foster, *Carbon*, 79 (2014) 500-517.
- [5] M. Bakierska, M. Molenda, D. Majda, R. Dziembaj, *Procedia Engineering*, 98 (2014) 14-19.

PMOs funcionalizados con grupos tioles como soportes catalíticos en la reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki

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

Departamento de Química Orgánica, Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica, Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Córdoba (España)

[*qojisac@uco.es](mailto:qojisac@uco.es)

1. Introducción

Los PMOs (“organosílices periódicas mesoporosas”) constituyen una nueva familia de materiales híbridos orgánico-inorgánicos en los que las unidades orgánicas están covalentemente incorporadas en la estructura tridimensional de la matriz de sílice. Estos materiales, sintetizados a partir de un precursor disilánico $(R'O)_3Si-R-Si(OR')_3$ en presencia de un surfactante, poseen estructuras mesoporosas bien definidas con una distribución homogénea de los grupos orgánicos en las paredes de los poros. La incorporación de unidades orgánicas e inorgánicas dentro de un mismo material supone grandes ventajas, ya que combina la robustez y estabilidad térmica de los sustratos inorgánicos con la posibilidad de introducir nuevos grupos funcionales.¹

En esta comunicación se describe la síntesis de dos materiales PMOs funcionalizados con grupos tioles para su posterior aplicación como soportes de paladio. Ambos soportes catalíticos se usaron como catalizadores en la reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki.

2. Experimental

La síntesis de los materiales periódicos mesoporosos funcionalizados con grupos tioles se llevó a cabo usando el nuevo precursor disilánico *-1-tiol-1,2-bis(trietoxisilil)etano-* solo o mezclado con el precursor disilánico comercial *-1,2-bis(trietoxisilil)etano-* y Pluronic P123 como agente director de la estructura.² Tras su síntesis, las partículas de paladio se depositaron en los materiales mesoporosos utilizando el método de impregnación a humedad incipiente usando $Pd(OAc)_2$ como fuente de paladio.

Para la caracterización de los sólidos sintetizados se emplearon diferentes técnicas instrumentales, como difracción de rayos X (DRX), porosimetría de adsorción-desorción de nitrógeno, microscopía de transmisión (TEM) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). La reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki entre bromobenceno y ácido fenilborónico se realizó a 80 °C utilizando tolueno como disolvente.

3. Resultados y discusión

Los resultados de difracción de rayos X confirmaron la mesoestructura hexagonal ordenada para cada uno de los materiales, como se observa en la Figura 1. La presencia de los grupos –SH y paladio se confirmó por espectroscopia Raman y espectroscopia de adsorción atómica, respectivamente.

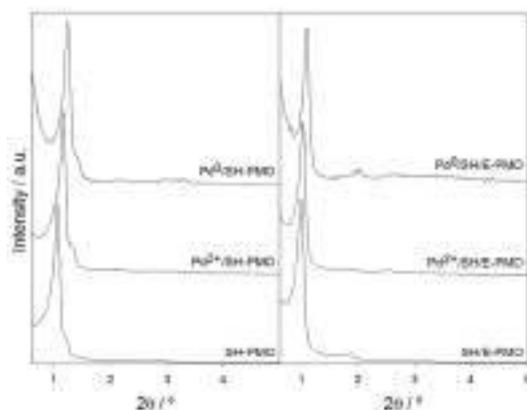


Figura 1. Difracción de rayos X de los materiales funcionalizados con grupos tioles.

El comportamiento catalítico de cada uno de los materiales se estudió en la reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki, la cual permite la formación de enlaces C-C.³ Los resultados obtenidos revelaron que existen importantes diferencias en el comportamiento de los distintos catalizadores. Por otra parte, el uso de diversos tests de heterogeneidad, tal como el test de filtración en caliente y pruebas de envenenamiento, proporcionó un profundo conocimiento del mecanismo de la reacción y aportó evidencias de que la reacción probablemente ocurre en fase homogénea siguiendo un mecanismo de “liberación y captura” (Figura 2).

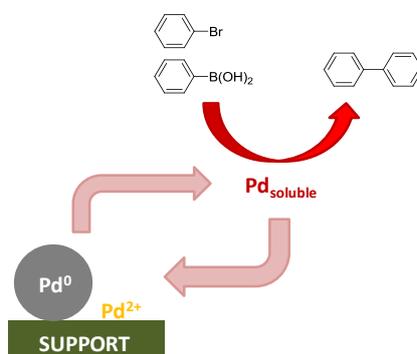


Figura 2. Representación esquemática del mecanismo de “liberación y captura” propuesto para la reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki catalizada por paladio.

4. Conclusiones

Dos nuevos materiales periódicos mesoporosos organosilícicos con grupos tioles se han usado como soportes de paladio. Todos los materiales son activos en la reacción de acoplamiento de Suzuki entre el bromobenceno y el ácido fenilborónico. Un estudio detallado sobre el mecanismo de reacción nos ha permitido explicar las diferencias observadas para cada uno de los soportes catalíticos sintetizados.

Referencias

1. P. Van Der Voort, D. Esquivel, E. De Canck, F. Goethals, I. Van Driessche, F. J. Romero-Salguero, Chem.Soc.Rev. 42 (2013) 3913-3955.
2. D. Esquivel, O. van der Berg, F. J. Romero-Salguero, F. Du Prez, P. Van Der Voort, Chem. Commun. 49 (2013) 2344-2346.
3. J.A. Corral, M.I. López, D. Esquivel, M. Mora, C. Jiménez-Sanchidrián, F.J. Romero-Salguero, Materials 6 (2013) 1554-1565.

Los autores agradecen las ayudas concedidas por el Ministerio de Educación y ciencia (Proyecto MAT2013-44463-R), Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía (grupo FQM-346), Fondos Feder y al IUIQFN.

Estudio de la actividad catalítica de diferentes catalizadores ácidos en la reacción de Pechmann entre fenol y acetoacetato de etilo

B. Souad,^a D. Esquivel,^b D. Cosano,^b J. Amaro,^b M. I. López,^b M. Mora,^b J. R. Ruiz,^b C. Jiménez-Sanchidrián,^b **F. J. Romero-Salguero^{b,*}**

^a Applied Chemistry Laboratory (LCA), P. B. 401 Guelma University, Algeria

^b Departamento de Química Orgánica, Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica, Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Córdoba (España)

[*fo2rosaf@uco.es](mailto:fo2rosaf@uco.es)

1. Introducción

Las cumarinas y sus derivados son componentes de gran interés en la síntesis de fármacos, fragancias, compuestos agroquímicos e insecticidas.¹⁻² Entre los diferentes métodos para producir cumarinas, la reacción de Pechmann es uno de los procedimientos más usados. Esta reacción consiste en la condensación de fenoles con β -cetoésteres en presencia de catalizadores ácidos.³ De manera convencional, diferentes catalizadores homogéneos (ácido sulfúrico concentrado, ácido clorhídrico y ácido trifluoroacético) se han empleado en este tipo de reacción.³ El uso de este tipo de catalizadores lleva asociado tanto problemas de corrosión como formación de subproductos. Como alternativa, una amplia variedad de catalizadores heterogéneos, tales como beta-zeolita, Nafion, Amberlyst-15, heteropolíácidos, entre otros, han sido empleados como catalizadores reutilizables en la síntesis de cumarinas.⁴

En esta comunicación se describe la actividad catalítica de diferentes catalizadores heterogéneos ácidos en la reacción de Pechmann entre fenol y acetoacetato de etilo. Diferentes variables de reacción (temperatura, tiempo de reacción, cantidad de catalizador, radiación microondas y relación molar fenol:acetoacetato de etilo) han sido optimizadas.

2. Experimental

La actividad catalítica de los diferentes catalizadores ácidos heterogéneos se estudió en la reacción de Pechmann entre fenol y acetoacetato de etilo. La reacción se llevó a cabo bajo radiación microondas, operando a 700 ó 1000 W. Las condiciones de reacción (cantidad de catalizador, tiempo, temperatura) se han optimizado. Tras la reacción, los productos de reacción se analizaron por cromatografía de gases y espectrometría de masas.

3. Resultados y discusión

Todos los catalizadores ácidos heterogéneos mostraron ser activos en la reacción de condensación entre fenol y acetoacetato de etilo (Figura 1). Entre ellos, la resina polisulfonada Amberlyst-15 presentó una mayor actividad catalítica bajo las mismas condiciones de reacción. En la Table 1 se muestran algunos resultados catalíticos obtenidos para la resina polisulfonada Amberlyst-15.

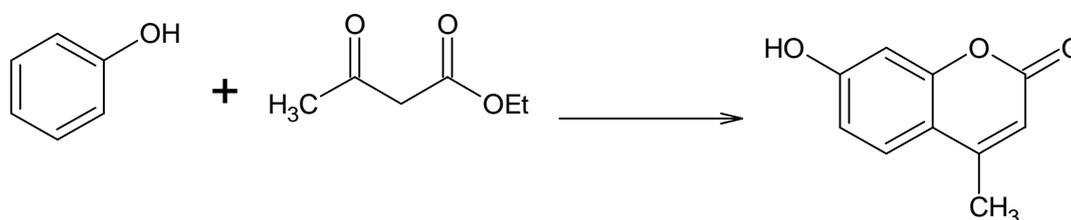


Figura 1. Reacción de Pechmann entre fenol y acetoacetato de etilo.

Table 1. Resultados catalíticos obtenidos para la Amberlyst-15 en la reacción de condensación entre fenol y acetoacetato de etilo

Microondas (W)	Temperatura (°C)	Catalizador (g)	Conversión (%)
700	100	0.1	8.98
700	100	0.15	14.03
700	100	0.2	16.71
700	100	0.25	21.49
1000	130	0.25	42.96
1000	160	0.25	53.84

4. Conclusiones

El comportamiento catalítico de diferentes catalizadores ácidos heterogéneos se ha estudiado en la reacción de condensación de fenol con acetoacetato de etilo. Diferentes variables de reacción han sido sometidas a estudio. Todos catalizadores empleados mostraron actividad en la reacción de Pechmann. Entre ellos, la resina polisulfonada Amberlyst-15 mostró una conversión del 54% bajo radiación microondas tras 20 minutos de reacción.

Referencias

1. J. Oyamada, C. Jia, Y. Fujiwara, T. Katamura, Chem. Lett. 31 (2002) 380
2. R. D. H. Murray, J. Medez, S. A. Brown, The Natural Coumarins: Occurrence, Chemistry and Biochemistry, Wiley, New York, 1982.
3. M. C. Laufer, H. Hausmann, W. F. Hölderich, J Catal. 218 (2003) 315-320.
4. Y. Gu, J. Zhang, Z. Deng, Adv. Synth Catal. 347 (2005) 512-516.7
5. C. Gutiérrez-Sánchez, V. Calvino-Casilda, E. Pérez-Mayoral, R. M. Martín-Aranda, A. J. López-Peinado, M. Bejblová, J. Cejka, Catal. Lett. 128 (2009) 318-322.

Los autores agradecen las ayudas concedidas por el Ministerio de Educación y ciencia (Proyecto MAT2013-44463-R), Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía (grupo FQM-346), Fondos Feder y al IUIQFN.

Luminescent mesoporous hybrid metal complex-silica and silica gels synthesized via Sol-Gel Coordination Chemistry

N. Linares^a, C. Ezquerro^b, A.E. Sepúlveda^b, A. Grau-Atienza^a, E. Serrano^a, E. Lalinde^b, J. García-Martínez^{a,*}, J. R. Berenguer^{b,*}

^a *Departamento de Química Inorgánica-Laboratorio de Nanotecnología Molecular, Universidad de Alicante, España*

^b *Departamento de Química-Centro de Investigación en Síntesis Química (CISQ), Universidad de La Rioja, España*
noemi.linares@ua.es

1. Introducción

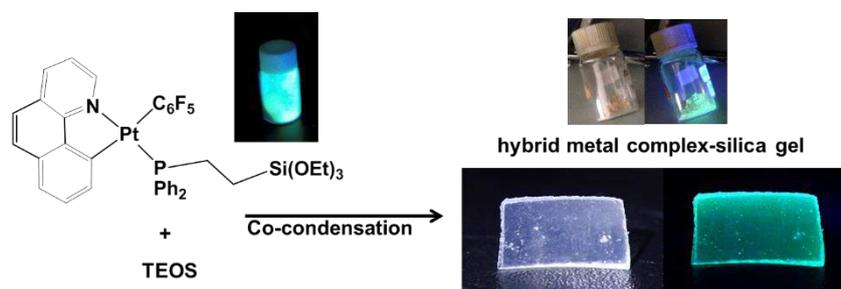
Incorporation of light-active metal complexes to solid inorganic matrices offers an attractive strategy to obtain new photonic materials. Our groups have recently developed a new synthetic strategy^{1,2} for the incorporation of metal complexes into the framework of mesoporous silica materials, based on the co-condensation of the appropriate silica precursor with metal complexes containing ligands with terminal trialkoxysilane groups. Taking into account the growing interest in luminescent silica materials due to their potential photonic, photocatalytic or biomedical applications, we have recently used our strategy for the synthesis of the first mesoporous metal complex-silica luminescent material, by condensation of a tetrametallic alkynyl-copper (I) chromophore with TEOS. This material presents excellent properties, like a remarkable hydrothermal stability, considerably higher than those synthesized by the traditional post-synthetic routes². More recently, we have extended this study to the synthesis of emissive complexes of other d⁶ (Ir^{III}) and d⁸ (Pt^{II}) metallic ions and their incorporation in silica gels.

2. Experimental

Cyclometalated Ir(III) and Pt(II) complexes, both cationic and neutral, having the PPETS phosphine ligand, were synthesized and fully characterized for this work. Hybrid mesoporous luminescent materials were prepared by directed co-condensation of a solution of the corresponding complex in THF (or absolute ethanol) with the silica precursor (TEOS) in water, at room temperature, and using fluoride as catalyst for the hydrolysis and co-condensation of the terminal trialkoxysilane groups of the ligands with the silica precursor. Depending on the molar ratio of the synthesis gel, i.e. TEOS/water volume ratio, and the catalyst used for the condensation (NaF or NH₄OH/NH₄F), powdery silica or optically transparent gels, with different amount of coordination compound were obtained (see Scheme 1).

3. Resultados y discusión

Two series of hybrid luminescent materials – powdery silica and silica gels – have been prepared using the Sol-gel Coordination Chemistry approach. Both, the precipitated silica and the optically transparent gels show excellent textural properties, with pore volumes and BET surface areas similar to the control materials (metal complex-free silicas), and outstanding hydrothermal stability.



Scheme 1. Synthesis of luminescent hybrid metal complex-silica gels by using the Sol-Gel Coordination Chemistry approach.

Besides the low amount of metal complex, mainly inside the silica gels (0.1 wt% metal), the as-synthesized luminescent Pt and Ir complex-silica and silica gels showed excellent emissive properties, indicating that the chromophore is effectively protected from luminescence quenching within the matrix. The emission profiles of the hybrid luminescent gels are almost identical to that of the corresponding complexes in THF pointing to the incorporation of well separated chromophores within the silica. Furthermore, the lifetime for the gel containing the cationic Pt(II) complex shown in Scheme 1, suffers a notable increase in relation to that of neat complex, indicating that the chromophore is effectively protected from luminescence quenching within the matrix.

4. Conclusions

In summary, the synthesis of a luminescent hydrothermally stable hybrid mesoporous metal complex-silica and silica gels has been easily achieved by co-condensation of the corresponding metal complexes with PPETS ligands with TEOS, thus, opening the possibility of obtaining new materials with great applicability potential. We are currently studying the influence of the chromophore chemistry and concentration on the emissive properties of the final materials obtained.

References

1. a) E. Serrano, N. Linares, J.R. Berenguer, J. García-Martínez, *ChemCatChem* 2013, 5, 844-860; b) N. Linares, E. Serrano, M. Rico, E. Losada, R. Luque, J. García-Martínez, *Chem. Commun.* 2011, 42, 9024-9035.
2. M. Rico, A.E. Sepúlveda, S. Ruiz, E. Serrano, J.R. Berenguer, E. Lalinde, J. Garcia-Martinez, *Chem. Commun.*, 2012, 48, 8883-8885.

Acknowledgements. We thank Spanish MINECO (CTQ2015-74494-JIN; CTQ2014-60017-R, CTQ 2016-78463-P y CTQ 2013-45518-P), EU (FEDER) and local Government (ref. GV/2016/090) for financial support.

Síntesis de aerogeles para uso como catalizadores mediante liofilización

C. Simón-Herrero,^{a*} J. Díez-Ramírez,^a L. Gómez,^a A. Romero,^a L. Sánchez-Silva,^a J.L. Valverde^a

^a *Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Castilla-La Mancha, Ciudad Real, España*

**Autor principal: Carolina.Simon@uclm.es*

1. Introducción

La liofilización es un método de secado de gran interés industrial y con una mínima incidencia medioambiental. Además, es reconocido como uno de los procedimientos más efectivos de secado ya que se realiza en condiciones que no suelen degradar el material de partida. El presente trabajo de investigación está basado en la síntesis de aerogeles con aplicaciones catalíticas mediante el método de liofilización. Un aerogel es un material sólido, derivado de un gel, en el que el líquido ha sido reemplazado por un gas. Es un material con propiedades únicas: baja densidad y constante dieléctrica, gran área superficial y porosidad. Como consecuencia de sus propiedades, pueden ser utilizados en un gran número de aplicaciones industriales [1].

En trabajos previos se han logrado sintetizar aerogeles de alúmina reforzados con hidroxietil-celulosa utilizando la técnica de liofilización o *freeze-drying*. Estos materiales se consideran ultraligeros y presentan elevados valores de porosidad. En este estudio, se pretende producir aerogeles que incorporen fases activas catalíticas que posteriormente serán usados en la reacción de hidrogenación de CO₂ para la obtención de metanol.

2. Experimental

La síntesis de aerogeles de alúmina reforzados con hidroxietil-celulosa se ha llevado a cabo mediante el procedimiento sol-gel y posterior secado del gel húmedo mediante liofilización o *freeze-drying*. En primer lugar, se obtuvo el sol mediante la reacción del precursor utilizado (ASB) con agua y ácido nítrico para, posteriormente, obtener el gel mediante la adición de hidroxietil-celulosa (HEC) en diferentes proporciones. Una vez obtenido el gel húmedo, éste se introdujo en el liofilizador para llevar a cabo la etapa más importante del proceso: el secado. Esta etapa influye de manera considerable en las propiedades físicas y morfológicas del material resultante. Precisamente, en anteriores estudios, se llevó a cabo un análisis de la influencia de las condiciones de liofilización (velocidad de congelación, presión de vacío, temperatura y tiempo de secado) sobre las propiedades de los aerogeles sintetizados [2]. La fase activa, que estará compuesta por Pd y Zn, será preparada mediante impregnación de la disolución de los nitratos precursores de ambos metales sobre el soporte de alúmina.

3. Resultados y discusión

El objetivo del presente trabajo de investigación es la síntesis de aerogeles de alúmina reforzados con hidroxietil-celulosa mediante liofilización a los que se incorporaron otros materiales (fase activa de Pd y Zn) con capacidad catalítica para su posterior uso como catalizadores, analizándose posteriormente las propiedades mecánicas y térmicas de los materiales resultantes.

Hasta el momento, se ha realizado un estudio de la influencia de la proporción de agente reforzante (hidroxietil-celulosa) sobre las propiedades físicas, mecánicas y térmicas del aerogel resultante. El análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) (Figura 1) mostró que la adición de agente reforzante a la matriz polimérica daba lugar a estructuras más compactas con menor tamaño de poro. La Figura 2 muestra la estructura interna de los aerogeles preparados mediante análisis de microtomografía de rayos X. Se observa una red de poros de tipo laminar. Además, se llevó a cabo un análisis en 3D con el que se puede apreciar la variedad de distribución de tamaño de poro de las muestras analizadas. Este conocimiento será aplicado a la síntesis de catalizadores basados en aerogeles a los que se ha incorporado fases activas de Pd y Zn para su uso en la transformación de CO₂ en productos de valor añadido como el metanol, aprovechando la experiencia previa del equipo de investigación [3].

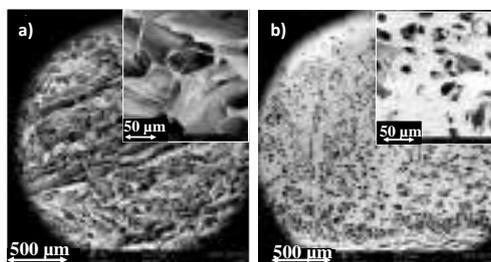


Figura 1. Micrografías SEM de aerogeles sintetizados con diferente proporción de agente reforzante a) 5% en peso; b) 30% en peso.

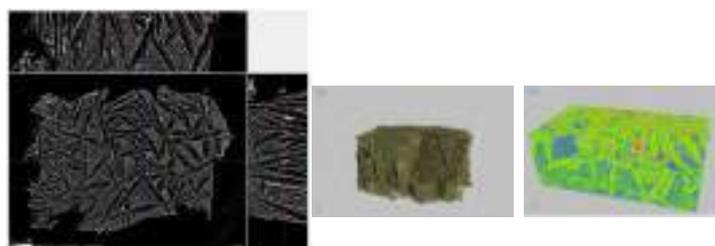


Figura 2. Análisis por microtomografía de rayos X de aerogeles de alúmina reforzados con hidroxietil-celulosa.

4. Conclusiones

Este trabajo de investigación presenta la liofilización como método competitivo para la síntesis de aerogeles de alúmina reforzados con derivados de celulosa. Se ha observado que estos materiales presentan elevada porosidad con una distribución laminar de poros. Además, tras realizar un estudio del efecto del agente reforzante sobre las propiedades del aerogel, se observó que la incorporación del mismo daba lugar a estructuras compactas con menor tamaño de poro. Fruto de esta investigación y como consecuencia de las excelentes propiedades de estos materiales novedosos, se pretende añadir aditivos a los mismos que sirvan como catalizadores de la reacción de hidrogenación de CO₂ para la obtención de metanol.

Referencias

1. A.C. Pierre, G.M. Pajonk, Chem. Rev. 102 (2002) 4243-4265.
2. C. Simón-Herrero, S. Caminero-Huertas, A. Romero, J.L. Valverde, L. Sánchez-Silva, J. Mater. Sci. 51 (2016) 8977-8985.
3. J. Díez-Ramírez, P. Sánchez, A. Rodríguez-Gómez, J.L. Valverde, F. Dorado, Ind. Eng. Chem. Res. 55 (2016) 3556-3567.

Deshidrogenación oxidativa de etano sobre bronce de W-V-O soportados

S. Benomar,^{a,b} A. Chierigato,^a A. Masso,^a M.D. Soriano,^a T. Blasco,^a J.M. López Nieto^{a,*}

^a Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, España

^b Department of Industrial Chemistry, University Saad Dahlab, Blida, Algeria

*Autor principal: jmlopez@itq.upv.es

1. Introducción

La deshidrogenación oxidativa (DHO) de alcanos, y en especial de etano, es una alternativa interesante (económica y medioambiental) a los métodos actuales para la obtención de olefinas. Hasta el momento, existen tres tipos de catalizadores para DHO de etano:^{1,2} i) vanadio soportado (poco activo a alta temperatura; ii) Óxidos de NiO modificados, con rendimientos de hasta el 40%; iii) Bronces de Mo,V-modificados, con estructura ortorrómbica, con rendimientos de hasta el 75%.²

Recientemente, se ha propuesto la síntesis de un nuevo tipo de catalizadores (basados en bronce de W y V).³ En este trabajo se muestran los primeros resultados sobre el empleo de estos materiales sin soportar o soportados como catalizadores para la DHO de etano.

2. Experimental

Los bronce de WVO soportados sobre Al₂O₃ se han sintetizado incorporando Al₂O₃ a un gel acuoso, el cual se ha preparado previamente mediante el método de reflujo a 110°C/24 h (utilizando como precursores metawolframato amónico y sulfato de vanadilo). Finalmente los sólidos obtenidos se tratan térmicamente a 600°C en una corriente de N₂ durante 2 horas (Serie-A). A modo comparativo se preparó un bronce de WVO sin soportar (Serie-B)³ y un óxido de vanadio soportado sobre Al₂O₃ (Serie-C)⁴, de acuerdo con métodos descritos anteriormente.

Los materiales se han caracterizado mediante diversas técnicas: Adsorción de N₂ (S_{BET}), difracción de Rayos X (XRD), y de espectroscopía FTIR, RAMAN, y XPS, así como de la resonancia paramagnética electrónica (EPR). Los ensayos catalíticos en la deshidrogenación oxidativa de etano se han realizado en un reactor de lecho fijo, a presión atmosférica, en un rango de temperaturas de 300-500°C y empleando una relación molar de etano/O₂/N₂ de 4/8/88.⁴

3. Resultados y discusión

En la figura 1a se presentan los resultados catalíticos para la DHO de etano, a una conversión del 15%, de los bronce de WVO soportados sobre Al₂O₃ (Serie-A, con contenidos de vanadio entre 0,7-2,0%), bronce de WVO no soportados con estructura hexagonal HTB (Serie-B con 3,6% de vanadio) y del óxido de vanadio soportado sobre Al₂O₃ (Serie-C, con 3,2% de vanadio). Los bronce soportados presentan una mayor selectividad a etileno, que los materiales no soportados. Esto se debe a la menor formación de monóxido de carbono (CO), producto de combustión (reacción consecutiva). De hecho, la selectividad a CO disminuye de acuerdo con: VOx/Al₂O₃ > h-WVOx > h-WVOx/Al₂O₃.

Los diagramas de difracción de Rayos X y los espectros Raman indican la formación de la estructura HTB, tanto en los bronce de WVO soportados sobre Al₂O₃ como en el bronce no soportado, mientras que en el

caso del óxido de vanadio soportado se observa la presencia de un material amorfo. Por otro lado, los resultados de EPR (Fig. 1b) sugieren diferencia en la naturaleza y concentración de especies VO^{2+} ,⁵ que nos ayudan a entender mejor el comportamiento catalítico: i) una única especie de VO^{2+} en los broncees soportados; ii) la presencia de dos tipos de especies de VO^{2+} en los otros catalizadores. Así, de acuerdo con los resultados de la Figura 1a, la formación de etileno está relacionada con la cantidad de V^{4+} en el catalizador, de manera que los resultados catalíticos de estos materiales dependen de la naturaleza de los centros de V así como del entorno y del estado de oxidación.

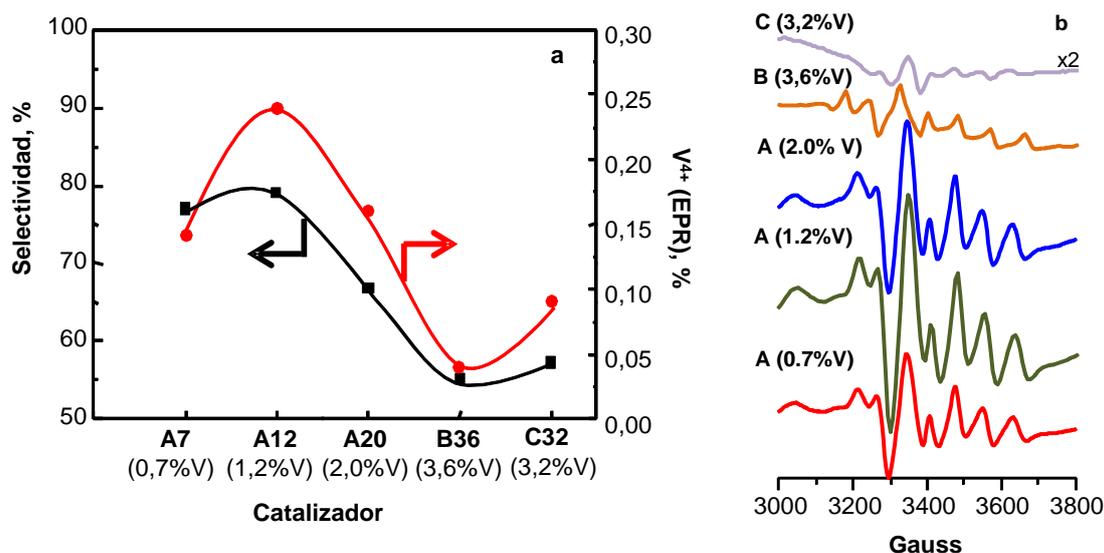


Figura 1. a) Variación de la selectividad a etileno (a un 15% de conversión) y cantidad de V^{4+} obtenida mediante EPR; b) espectros EPR de los diferentes catalizadores estudiados.

4. Conclusiones

En este trabajo se presenta un nuevo tipo de catalizadores para la DHO de etano a etileno basados en broncees de óxidos mixtos de W y V, con estructura HTB. Comparando los resultados catalíticos de estos materiales con los obtenidos con los catalizadores convencionales de óxido de vanadio soportados, se observa que los broncees presentan una mayor selectividad a etileno para una misma conversión de etano. La alta dispersión de los centros de vanadio en la matriz del bronce de wolframio hexagonal parece favorecer una baja combustión del etileno. Tanto la preparación del catalizador como el contenido de V^{4+} influyen de forma positiva en las propiedades catalíticas de estos materiales para la DHO de etano.

Referencias

1. C.A. Gartner, A.C. van Veen, J.A. Lercher, *ChemCatChem* 5 (2013) 3196-3217.
2. J. M. Lopez Nieto, P. Botella, M. I. Vazquez, A. Dejoz, *Chem. Commun.* (2002), 1906-1907.
3. M.D. Soriano, P. Concepción, J.M. Lopez Nieto, F. Cavani, S. Guidetti, C. Trevisanut, *Green Chem.* 13 (2011) 2954-2962.
4. B. Solsona, A. Dejoz, T. Garcia, P. Concepcion, J.M. Lopez Nieto, M.I. Vazquez, M.T. Navarro, *Catal. Today* 117 (206) 228-233.
5. A. Brückner, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 4673-4684

Propiedades redox y actividad catalítica mejoradas en catalizadores de ceria con estructura tridimensional macroporosa ordenada.

A. Davó-Quiñonero¹, J. González-Mira¹, I. Such-Basañez², J. Juan-Juan², D. Lozano-Castelló¹, A. Bueno-López^{1,*}

^a Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Alicante.

^b Servicios Técnicos de Investigación (SSTI). Universidad de Alicante.

*agus@ua.es

1. Introducción

La estructura macroporosa de sólidos 3DOM (Three-Dimensionally Ordered Macroporous) les aporta beneficios en su actividad catalítica debido a mejoras relacionadas con esta particular estructura [1-3], pero se sabe muy poco sobre el efecto del proceso de síntesis de estructuras 3DOM en las propiedades químicas de estos sólidos. El objetivo de este estudio es demostrar que el procedimiento de síntesis de cerias con estructura 3DOM no sólo afecta a la morfología del sólido obtenido, sino también a sus propiedades químicas superficiales.

2. Experimental

Como prueba de concepto se han preparado dos catalizadores de composición nominal $\text{Ce}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$ con estructura 3DOM (Ce-Pr-3DOM) y sin controlar la estructura (Ce-Pr-ref). El catalizador 3DOM se ha preparado mediante el método de los citratos empleando un cristal coloidal de polimetilmetacrilato (PMMA) como sólido plantilla, y el catalizador de referencia se ha preparado mediante el mismo procedimiento pero sin emplear el sólido plantilla.

3. Resultados y discusión

La Figura 1 muestra la velocidad de oxidación de CO, realizada como reacción test, obtenida con ambos catalizadores, donde se observa que el catalizador con estructura 3DOM es más activo que el homólogo de referencia. Sin embargo, la caracterización mediante espectroscopía Raman, DRX y densidad de He mostró que ambos catalizadores tienen una estructura cristalina similar (tipo de fases, tamaños de cristal y parámetro de celda).

La caracterización mediante microscopía SEM, porosimetría de mercurio y adsorción de N_2 evidenció que el catalizador 3DOM combina micro, meso y macroporos, predominando estos últimos, mientras que el catalizador de referencia tiene poca porosidad en todos los órdenes de magnitud. A pesar de estas diferencias, las velocidades de oxidación de CO no se consiguieron correlacionar con el área de los catalizadores, ya que las diferencias en el comportamiento redox de cada superficie también condicionan la actividad catalítica.

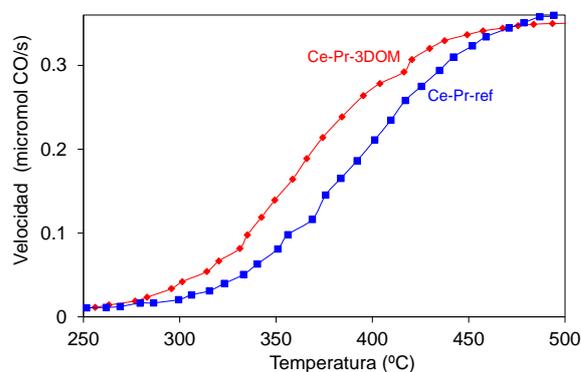


Figure 1. Velocidad de oxidación de CO en función de la temperatura en ensayos catalíticos realizados con Ce-Pr-3DOM y Ce-Pr-ref. (Caudal gas 60 mL/min; 1% CO + 17% O_2 in N_2 ; 50 mg de catalizador).

Tabla 1. Resultados cuantitativos de la caracterización de los catalizadores mediante DRX, picnometría de He, adsorción de N₂ y porosimetría de mercurio.

	Área porosimetría Hg (Meso and macroporos; m ² /g)	BET (m ² /g)	Densidad He (g/cm ³)	Tamaño cristal Scherrer (nm)	Parámetro de celda (nm)
Ce-Pr-3DOM	41	51	6.2	10	0.5429
Ce-Pr-ref	3	24	6.3	10	0.5429

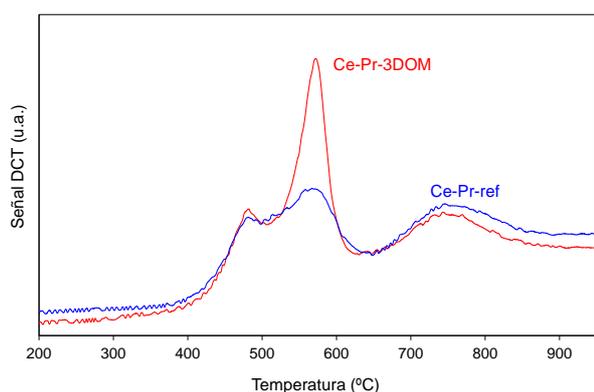


Figure 2. Caracterización mediante H₂-TPR de los catalizadores

Mediante espectroscopía Raman se observó que el catalizador 3DOM tiene mayor cantidad de vacantes de oxígeno, y mediante ensayos de reducción a temperatura programada con H₂ (Figura 2) se observó que el catalizador 3DOM tiene mayor reducibilidad superficial. Además, la caracterización mediante XPS permitió concluir que, aunque el porcentaje total de cationes 3+ (Ce³⁺ + Pr³⁺) es similar en los dos catalizadores frescos, la contribución de Ce³⁺ y Pr³⁺ a estos valores totales es diferente en cada caso. El porcentaje de Pr³⁺ es mucho mayor en el catalizador Ce-Pr-3DOM (54%) que en el de

referencia (Ce-Pr-ref; 38%), mientras que con los cationes Ce³⁺ ocurre lo contrario. El porcentaje de cationes 3+ cambia durante los ensayos catalíticos, y estos cambios afectan al catalizador Ce-Pr-3DOM mucho más que al de referencia. El porcentaje de cationes 3+ desciende en el catalizador Ce-Pr-3DOM de 34% a 26% durante los ensayos catalíticos, mientras que en el caso del catalizador Ce-Pr-ref sólo desciende de 34% a 32%. Esta mayor participación de los procesos redox superficiales durante los ensayos catalíticos es coherente con la mayor actividad del catalizador 3DOM, y evidencia que el mejor comportamiento catalítico del catalizador Ce-Pr-3DOM no sólo está relacionado con su mayor área superficial, sino también con sus propiedades redox superficiales mejoradas.

4. Conclusiones

La utilización de un cristal coloidal de PMMA como plantilla para preparar el catalizador Ce-Pr-3DOM mejora la porosidad del material respecto a la de uno similar sin estructura definida, tal y como se ha descrito en la bibliografía, pero también mejora sus propiedades redox superficiales, lo que tiene un efecto positivo en su actividad catalítica.

Agradecimientos

Generalitat Valenciana (Proyecto PROMETEOII/2014/010); Ministerio de Economía y Competitividad (Proyectos MAT2014-61992-EXP y CTQ2015-67597-C2-2-R); Ministerio de Educación, Cultura y Deportes (FPU14/01178) y UE (financiación FEDER).

Referencias

1. G. Zhang, Z. Zhao, J. Liu, G. Jiang, A. Duan, J. Zheng, S. Chen, R. Zhou. Chem. Commun. 46 (2010) 457-459.
2. Y. Zhang, H. Liang, X. Yu Gao, Y. Liu. Catal. Commun. 10 (2009) 1432-1436.
3. J. Zhang, Y. Jin, C. Li, Y. Shen, L. Han, Z. Hu, X. Di, Z. Liu. Appl. Catal. B 91 (2009) 11-20.

Influencia del tamaño de poro de la SBA-15 en catalizadores soportados de Nb₂O₅ para la esterificación de los ácidos grasos libres del aceite de ricino

C. García-Sancho,^a R.M.A. Saboya,^b J.A. Cecilia,^c A.V. Sales,^b F.M.T. Luna,^b E. Rodríguez-Castellón,^{c,*} C.L. Cavalcante Jr.,^b

^a Grupo Energía y Química Sostenibles, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC) C/Marie Curie 2, 28049 Madrid, Spain

^b Universidade Federal do Ceará/Departamento de Engenharia Química/Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção (GPSA)/Fortaleza-CE/Brazil

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

*Autor principal: castellon@uma.es

1. Introducción

En la actualidad, más del 60% de los lubricantes proceden de los combustibles fósiles y son perjudiciales para el medioambiente, por lo que el desarrollo de lubricantes con mayor biodegradabilidad ha adquirido un creciente interés. Los biolubricantes pueden sintetizarse a partir de una reacción de esterificación entre ácidos grasos vegetales y alcoholes de cadena larga o ramificada, pero deben usarse ácidos grasos que no compitan con el sector alimenticio, por lo que el aceite de ricino se considera una materia prima con gran potencial. Además, se encuentra mayoritariamente formado por ácido ricinoléico, que es el único de la industria que presenta un grupo –OH en su cadena alifática, lo que le proporciona unas propiedades relevantes para la obtención de biolubricantes. Se han estudiado algunos catalizadores sólidos ácidos como resinas sulfónicas [1] o WO_x/ZrO₂ [2] en la esterificación del ácido ricinoléico con 2-etilhexanol (2-EH) para sustituir los ácidos minerales convencionales. La sílice mesoporosa tipo SBA-15 es un soporte que permite modular el tamaño de poro en función de su aplicación. El presente trabajo evalúa la influencia del tamaño de poro de la SBA-15 en la actividad catalítica de la esterificación del ácido ricinoléico con 2-EH, usando como fase activa el óxido de niobio debido a las propiedades ácidas que presenta y a su intolerancia al agua.

2. Experimental

Se han sintetizado diferentes soportes tipo SBA-15 siguiendo el método descrito por Vilarrasa-García et al. [3]. Así, se disolvieron, 4 g de Plurónico (M=5800 g·mol⁻¹, Aldrich) en 144 mL de una disolución de HCl 1.7 M. A continuación, se añadieron gota a gota 8.75 mL de TEOS (Aldrich, 98%) y se agitó esta suspensión a temperatura ambiente durante 72 h para la síntesis a temperatura ambiente (SBA_{RT}) y durante 24 h para la síntesis hidrotermal (SBA_{HT}). En este último caso, el gel se introdujo en un autoclave y se envejeció a 120 °C durante 48 h. Se realizó una tercera síntesis utilizando 1,3,5-trimetilbenceno (TMB, Aldrich, 95%) como agente expansor del poro el cual se incorporó a la disolución antes de añadir el TEOS (SBA_{HT+TMB}). El sólido se filtró, se lavó, se secó y se calcinó a 550 °C durante 6 h. Asimismo, se ha empleado una sílice comercial para comparar (Si). Posteriormente, se incorporaron distintas cantidades de Nb₂O₅ (2-16% en peso) a estos soportes mediante impregnación a humedad incipiente con disoluciones de oxalato de niobio (Alfa-Aesar). Tras ello, se secaron y calcinaron a 400 °C durante 4 h. Los catalizadores se denominaron como X-γNb, donde X indica el soporte utilizado e y el porcentaje de Nb₂O₅ incorporado.

La reacción de esterificación se ha llevado a cabo utilizando los ácidos grasos libres del aceite de ricino (Miracema-Nuodex) y 2-EH (99%, Merck). En un experimento típico, se adicionaron 15 g de estos ácidos grasos, 16 mL de 2-EH y 1,5 g de catalizador en un matraz de fondo redondo con tres bocas, refrigerando el sistema con un condensador. La reacción se mantuvo con agitación controlando la temperatura. Los productos de reacción se cuantificaron mediante valoración con una disolución 0.1M de NaOH en etanol.

3. Resultados y discusión

Se ha comprobado por DRX que la estructura mesoporosa del soporte se mantiene tras la incorporación del Nb_2O_5 , el cual se encuentra bien disperso en la superficie del catalizador ya que no se han detectado fases cristalinas. En la distribución del tamaño de poros se puede observar que el poro aumenta cuando la síntesis se realiza de forma hidrotérmica, creciendo aún más cuando se utilizó el agente expansor (Figura 1). La presencia de Nb_2O_5 aumentó en todos los casos la acidez de los sólidos.

En cuanto al comportamiento catalítico, se observa en la Figura 2 que el soporte tipo SBA-15 mejora los resultados obtenidos que cuando se utiliza una sílice comercial. Asimismo, puede observarse una relación entre el tamaño de poros y la conversión, ya que cuando se usa el soporte SBA_{HT} con mayor diámetro de poros que SBA_{RT} , se obtienen mejores valores, alcanzando una conversión del 80% tras 8 h. Sin embargo, cuando se utiliza un soporte con mayor tamaño de poros ($\text{SBA}_{\text{HT+TMB}}$), el resultado empeora, por lo que existe un diámetro de poros óptimo para la esterificación de ácido ricinoléico con 2-EH.

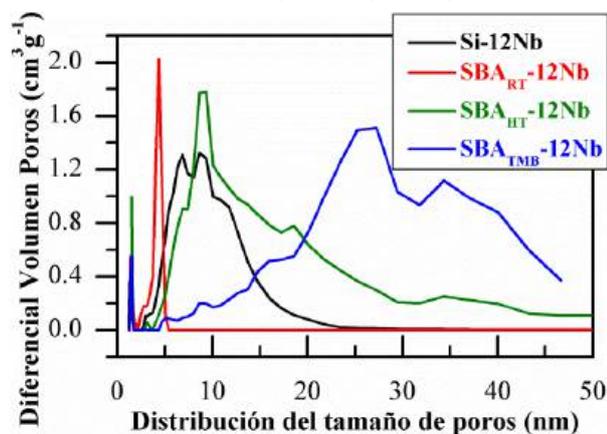


Figura 1. Distribución del tamaño de poros para los catalizadores X-12Nb

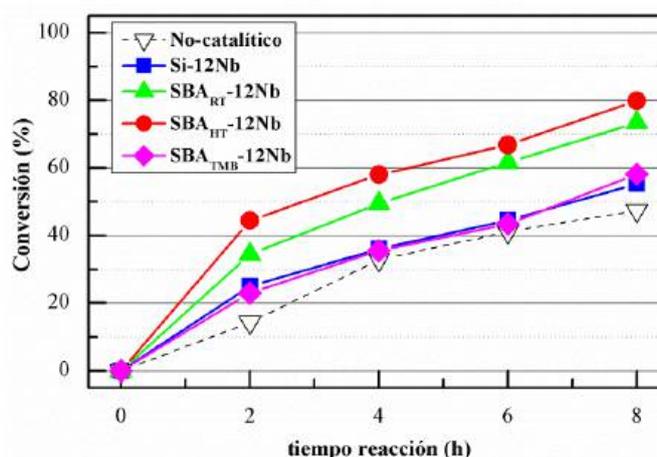


Figura 2. Influencia del soporte en la conversión (120 °C, 10% en peso de catalizador, relación molar 2-EH-ácido ricinoléico = 2).

4. Conclusiones

EL uso de una sílice mesoporosa tipo SBA-15 mejora considerablemente el comportamiento catalítico del Nb_2O_5 , siendo clave el diámetro de los poros de tal manera que las mayores conversiones se obtuvieron utilizando una SBA-15 sintetizada hidrotérmicamente sin agente expansor. La porosidad de la SBA_{HT} permitió de forma óptima la difusión de los reactivos/productos hacia/desde los centros activos de Nb_2O_5 .

Referencias

1. R.M.A. Saboya, J.A. Cecilia, C. García-Sancho, A. Vieira Sales, F.M.T. de Luna, E. Rodríguez-Castellón, C.L. Cavalcante Jr. *Catal.Today* 279 (2017) 274-285.
2. R.M.A. Saboya, J.A. Cecilia, C. García-Sancho, F.M.T. Luna, E. Rodríguez-Castellón, C.L. Cavalcante Jr. *Appl. Clay Sci.* 124 (2016) 69-78.
3. E. Villarrasa-García, J. Cecilia, M. Bastos-Neto, C. Cavalcante, D.C.S. Azevedo, E. Rodríguez-Castellón, *Adsorption*, 21 (2015) 565-575.

Estudios operando DRIFTS-MS del proceso de Fischer-Tropsch

E.M.Jimenez-Barrera*, F.Romero-Sarria, J.A.Odriozola.

^a Instituto de Ciencias Materiales, Sevilla, España

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

1. Introducción

Recientemente se ha producido un importante avance en el ámbito de la catálisis heterogénea a partir del acoplamiento de técnicas enfocadas al estudio de reacciones catalíticas en condiciones de operación, mediante el desarrollo de los denominados estudios operando. En nuestro caso, se ha acoplado una celda DRIFTS con un espectrómetro de masas, con lo que se consigue obtener por un lado información sobre los cambios superficiales que van ocurriendo en el transcurso de la reacción, a la vez que se analiza la corriente gaseosa de salida, lo que nos proporcionará datos de conversión y selectividad.

El proceso de síntesis de hidrocarburos por Fischer-Tropsch continúa siendo objeto de estudio debido las numerosas cuestiones abiertas en torno su desconocido mecanismo, para las cuales no está siendo fácil encontrar respuestas. Es por ello que, por primera vez, se ha procedido al estudio de dicho proceso a través de estudios operando DRIFTS/MS bajo condiciones de presión. Para el estudio de esta reacción se ha utilizado un catalizador modelo Ru/Al₂O₃ y se ha llevado a cabo usando una relación H₂/CO de 2, una presión de 6 bares y una temperatura de 200°C. Aunque por limitaciones de seguridad del equipo, la presión utilizada dista bastante de la usada en condiciones reales en un reactor de FT, nos permitirá obtener las primeras estimaciones sobre las especies superficiales implicadas en esta reacción a presión distinta de la atmosférica.

2. Experimental

Se ha sintetizado un catalizador modelo 5% en peso Ru/Al₂O₃ por impregnación húmeda en rotavapor, utilizando Ru(NO)(NO₃)₃ (Johnson Matthey, con un 14,32% riqueza del metal) y γ -alúmina comercial (Sasol) como precursores. Tras la total eliminación del disolvente, el catalizador se secó a 100°C y se calcinó a 400°C durante 3h a una velocidad calentamiento de 10°C/min.

El catalizador se activa en la cámara de reacción (DRIFTS), en un flujo equimolecular de 100mL/min de H₂/Ar a 450°C (10°C/min) durante 2h. Seguidamente, se baja la temperatura hasta la de reacción en flujo de inerte (Ar), se introduce el flujo de reacción (20mL/min de H₂, 10mL/min de CO y 70mL/min de Ar) y se sube la presión hasta 6 bares. Durante 5 horas, se sigue la evolución de la superficie (DRIFTS) y la corriente de salida de la celda se analiza en continuo con un espectrómetro de masas. Para este trabajo se ha usado un espectrofotómetro IR Thermo Fisher iS50 y un espectrómetro de masas cuadripolar Pfeiffer Vacuum PrismaPlus.

3. Resultados y discusión

La adsorción del monóxido de carbono sobre la superficie del catalizador, bajo condiciones de presión (6 bar), produce una única banda de carbonilo cuya frecuencia inicial está sobre 2045 cm^{-1} y con el tiempo de reacción disminuye hasta 2030 cm^{-1} . El shift de la banda hacia bajas frecuencias mientras transcurre la reacción ya se ha observado en experimentos anteriores, y lo hemos atribuido a la presencia de hidrógeno, cuya adsorción parece estar favorecida a presiones mayores que la atmosférica. El análisis de los resultados del MS indica que existe una relación entre la posición de la banda y la formación de metano.

Por otro lado, el análisis de la región por debajo de 3000 cm^{-1} nos muestra la formación de bandas a 2960 , 2925 y 2854 cm^{-1} , correspondientes a vibración de tensión de CH_3 y vibración de tensión asimétrica y simétrica de CH_2 . La intensidad de dichas bandas es bastante más importante en esta experiencia que cuando se realiza a presión atmosférica (no mostrada).

Finalmente, el análisis de la corriente gaseosa de salida muestra la producción continua de CO_2 (procedente de la gasificación de parte del C adsorbido, no mostrado), así como la producción de metano (primer producto de hidrogenación); aunque como puede observarse en la figura 1B, la concentración de éste sube hasta alcanzar un máximo sobre los 120 min de reacción, y a partir de ese momento comienza a disminuir. Además hemos observado una relación entre la concentración de metano en la fase gas y el tipo de carbonilo presente en la superficie catalítica, de manera que parece que el descenso de la concentración de metano en la fase gas está relacionado con una transformación del CO adsorbido en la superficie hacia un ambiente más reductor (menor frecuencia de vibración). Finalmente, podemos detectar la producción de radicales C2 y C3 a pesar de trabajar sólo a 6 bares de presión (figura 1B). No se han detectado fragmentos de C4.

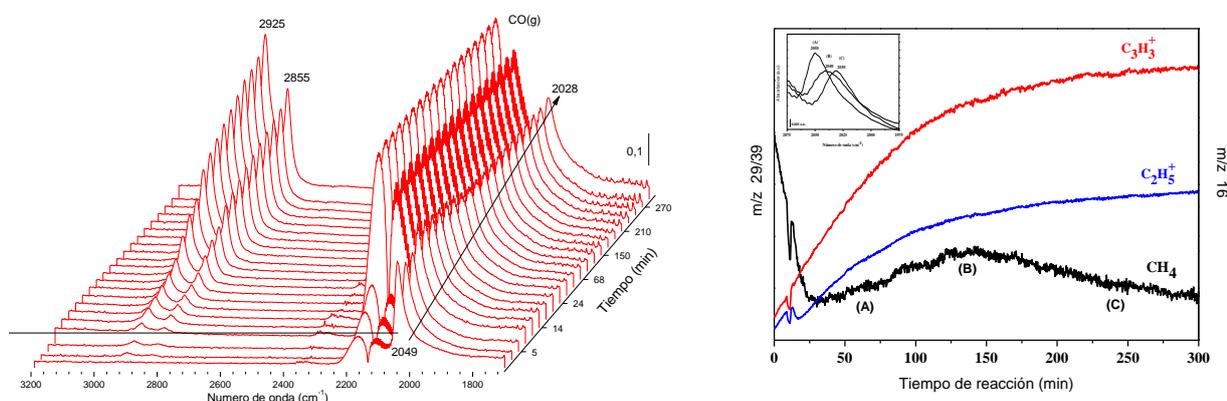


Figura 1. A) Evolución de las especies superficiales en la región entre 3200 y 1800 cm^{-1} (región de vibración de tensión C-H y de carbonilos) durante el transcurso de la reacción. B) Evolución de las masas 16 (CH_4), 29 (C_2H_5^+) y 39 (C_3H_3^+) en el espectrómetro de masas.

4. Conclusiones

A la vista de los resultados mostrados, podemos concluir que el aumento de presión favorece la adsorción y disociación tanto del CO como del H_2 sobre el catalizador, lo cual se traduce en una mayor hidrogenación de los restos carbonáceos, propiciándose así un mayor crecimiento de la cadena de hidrocarburos.

Advanced characterization and redox behavior of Ag-containing zeolites RHO and CHA

Joaquín Martínez-Ortigosa^a, Christian Wittee^{a,b}, Irene López-Hernández^a, Alejandro Vidal-Moya^a, A. Eduardo Palomares^a, Giovanni Agostini^c, Teresa Blasco^{a,*} and Fernando Rey^a

^aInstituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, España.

^bCAPES Foundation, Ministry of Education of Brazil, Brasília 70040-020, Brazil.

^cLeibniz-Institut für Katalyse, Albert-Einstein-Straße 29a, Rostock 18059, Germany.

*Corresponding author: tblasco@itq.upv.es

1. Introduction

In recent years, silver-exchanged zeolites have shown significant activity in several industrially relevant reactions such as selective catalytic reduction (SCR) of NO_x using ammonia or hydrocarbons, oxidation of some pollutants and other organic reactions (e.g. methanol oxidation, dehydrogenation of propane...). [1] This has been the driving force for affording many studies on the nature of the Ag active sites. The silver dispersion is a crucial factor for determining the catalytic properties of the material, and therefore it is very important to characterize the silver species that are located inside the zeolite and the effect of different treatments on their final properties.

In this work, two different zeolites AgCs-RHO and AgK-CHA have been studied in order to investigate the influence of the post-synthesis treatments and the zeolite structure on the silver species. Nuclear Magnetic Resonance (NMR) has been used as main technique to study silver-exchanged zeolites in the as-prepared, calcined, reduced and further reoxidized (redox). These NMR results have been combined to X-Ray Absorption Spectroscopy data (XAS) and other analytical and spectroscopic techniques.

2. Experimental

RHO and CHA zeolite were synthesized as described previously [2]. AgK-CHA (Si/Al=2 and Ag/Al=0.60) and AgCs-RHO (Si/Al=4.3 and Ag/Al=0.67) were prepared by ion exchange stirring the K-CHA and Cs-RHO at room temperature for 24h with a solution containing the required amount of AgNO₃. Then, the samples were washed with distilled water and dried at 100°C overnight. The obtained Ag-loaded RHO and CHA were treated under N₂, H₂ or O₂ flow and these samples have been characterized by ¹⁰⁹Ag MAS-NMR, XAS, SEM-EDX, HRTEM and UV-vis. ¹⁰⁹Ag MAS-NMR experiments were done in a Bruker Avance III HD 400 spectrometer at 18.60 MHz in a 7 mm probe, using Hahn-Echo pulse sequence and spinning the samples at 5 KHz, using AgNO₃ ($\delta = 0$ ppm) as reference. X-ray absorption experiments, at the Ag K-edge (25514 eV), were performed at the BL22 (CLÆSS) beamline of ALBA synchrotron (Cerdanyolla del Vallès, Spain) using an in-house built multipurpose cell described by Guilera [3] allowing *in situ* experiments.

3. Results and discussion

The XRD patterns of the Ag-zeolites samples do not suffer any structural modification, proving that the ion-exchange process does not affect the zeolite structure. However, when the zeolites are treated with H₂ additional diffraction peaks appear, being attributed to Ag(0) and indicating the reduction of Ag⁺.

¹⁰⁹Ag MAS-NMR allows to identify Ag⁺ and Ag⁰ species [4]. Figure 1 compares ¹⁰⁹Ag NMR spectra of the as-made AgCs-RHO zeolite (AgCs-RHO), treated under H₂ at 400°C (AgCs-RHO_H₂) and subsequently treated with O₂ at 400°C (AgCs-RHO_redox). As shown in figure 1, the as made zeolite gives a signal at 112 ppm which is attributed to Ag⁺ and the reduced sample at 5340 ppm assigned to Ag⁰, whereas both Ag⁰ and Ag⁺ resonances are present in the spectrum of sample AgCs-RHO_redox. Similar spectra have been obtained for AgK-CHA, but the shape of the signal of Ag⁰ differs than that of AgCs-RHO sample, suggesting that the nature of the metal particles is different. The influence of the thermal treatment on the oxidation state of silver has been investigated by increasing the reduction temperature in the range 100 °C - 400 °C prior to the oxidation at 400 °C. The results indicate that the relative amount of Ag⁺/Ag⁰ depends on the reduction temperature and on the zeolite structure and/or chemical composition of the host solid.

The AgCs-RHO and AgK-CHA were further characterized by TEM and XAS. The results fully agree with those obtained by NMR.

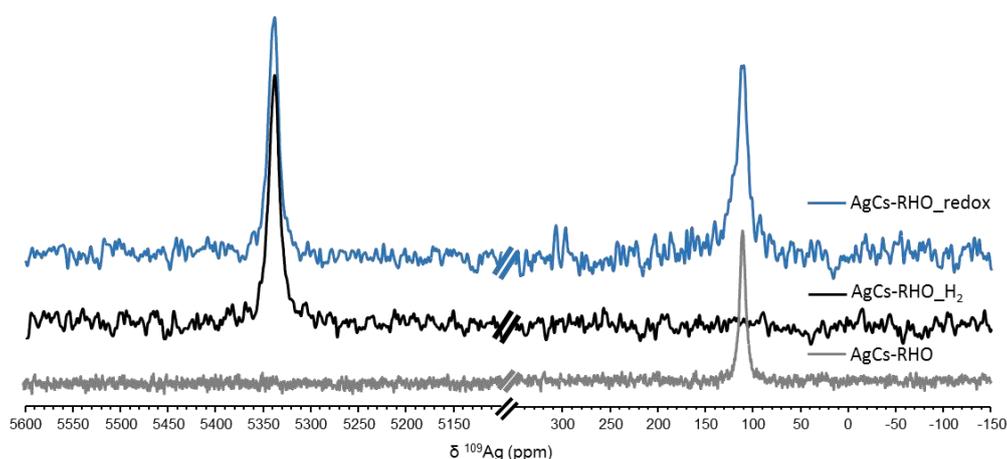


Figure 1. ¹⁰⁹Ag NMR of AgCs-RHO with different treatments.

4. Conclusions

The oxidation state of silver in zeolites AgCs-RHO and AgK-CHA depend on the gas treatment and there are relevant differences between the two Ag exchanged zeolites. The nature of silver species on selective catalytic oxidation of ammonia will be discussed.

References

1. K. Shimizu, K. Sawabe, A. Satsuma; Catal. Sci. Technol., **1** (2011) 331-341.
2. <http://www.iza-online.org/synthesis>
3. G. Guilera, F. Rey, J. Hernández-Fenollosa, J.J. Cortés-Vergaz; J. Phys. Conf. Ser. **430** (2013) 12057.
4. N. Popovych et al.; Phys. Chem. Chem. Phys., **18** (2016) 29458-29465.

Xerogeles orgánicos como soportes de biocatalizadores enzimáticos

L.A. Ramírez-Montoya,^{*} H. García, I.D. Alonso-Buenaposada, A. Arenillas, J.A. Menéndez, M.A. Montes-Morán

Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC, Apartado 73, 33080 Oviedo

**lar-75@hotmail.com*

1. Introducción

La biocatálisis es una de las áreas tecnológicas de mayor interés debido a la gran variedad de aplicaciones posibles como en la síntesis de fármacos, en la industria alimentaria, en la generación de biocombustibles, en el tratamiento de efluentes industriales, entre otras. Sin embargo, todavía existen algunos problemas relacionados con la estabilidad operacional de los sistemas enzimáticos, la dificultad de recuperación y el re-uso de la enzima nativa, debido a su solubilidad en agua y a su desnaturalización, así como el coste. Dichas restricciones se pueden eliminar mediante la inmovilización de la enzima para su utilización de una forma repetida y continua. Una vez inmovilizada, la enzima tiende a tener una mayor resistencia a las perturbaciones ambientales tales como variaciones de pH o la exposición a elevadas concentraciones de sustancias químicas tóxicas [1]. En este sentido, el presente trabajo evalúa la posibilidad de utilizar xerogeles orgánicos como soportes enzimáticos con el objetivo de obtener un sistema biocatalítico insoluble que sea estable bajo condiciones severas y que permita su utilización durante varios ciclos de reacción manteniendo su actividad enzimática.

2. Experimental

Los xerogeles orgánicos (OX) fueron sintetizados mediante la policondensación de una mezcla resorcinol/formaldehído (R/F) en agua desionizada y metanol bajo condiciones específicas. Basado en estudios previos [2], las características texturales de los OX están principalmente determinadas por cuatro variables: la relación R/F, el ratio de dilución del disolvente total y los reactivos (D), el pH del sol y la cantidad de MeOH en la disolución de formaldehído. Dichas variables fueron seleccionadas para obtener soportes con la distribución de la porosidad centrada en el rango de los mesoporos (5-50 nm). La tabla 1 muestra los valores de cada variable para cada uno de los soportes sintetizados.

El citocromo c (Cyt C) de corazón bovino fue seleccionado para los experimentos de inmovilización y posterior uso como biocatalizador debido a su gran estabilidad y pureza, además de ser capaz de catalizar reacciones de tipo peroxidasa en presencia de un aceptor de electrones, tal como el peróxido de hidrógeno. En un experimento típico de inmovilización, 10 mg de OX, previamente tamizados a un tamaño de partícula de entre 1-2 mm, son suspendidos en una solución de Cyt C a distintos valores de pH, una fuerza iónica total de 100 mM, 30 °C y 200 rpm. La cantidad de Cyt C adsorbida se determinó mediante espectrofotometría UV-vis a 410 nm ($\epsilon = 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

La actividad peroxidica, tanto del Cyt C libre como del biocatalizador resultante, fue evaluada a través de la oxidación de la sal de diamonio 2,2'-azino-bis (ácido 3-etilbenzotiazolino-6-sulfónico) (ABTS). Para ello, disoluciones de ABTS 1 mM preparadas a distinto valor de pH (2-10), fueron mezcladas con H₂O₂ 10mM en cantidades equivalentes. Sobre esta mezcla de reacción, se añaden a tiempos controlados, tanto el Cyt C en disolución, como el biocatalizador derivado de su inmovilización sobre los OX. El avance de la reacción se

determinó a partir de la velocidad inicial de la transformación del ABTS a su forma radical, que se relaciona con el incremento en la absorbancia a 420 nm ($\epsilon = 36000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) de forma continua.

3. Resultados y discusión

Los OX presentan características atractivas para su empleo como biocatalizadores enzimáticos ya que poseen una superficie porosa con un alto volumen en el rango de los mesoporos los cuales, debido a las dimensiones de las enzimas, particularmente la molécula de Cyt C (5.8x5.8x4.1 nm), son de suma importancia para lograr una correcta inmovilización. Además, una red mesoporosa bien desarrollada permite una buena difusión de los reactivos y productos favoreciendo la actividad enzimática del biocatalizador resultante. Adicionalmente, mediante la manipulación de las variables de síntesis de los OX podemos obtener materiales con diámetros de poro específicos. Particularmente se trabajó con materiales que cubren todo el rango de los mesoporos (5-55 nm). En la Tabla 1 se encuentran las condiciones de síntesis utilizadas para obtener cada uno de los soportes, así como el máximo de la distribución de tamaños de poro (en nm), que se empleó para etiquetar cada uno de los OX (por ejemplo OX-15 = 15 nm). En la Figura 1 se puede observar que se alcanzan cargas enzimáticas considerables, de hasta 197 mg g^{-1} para OX-15. Por otra parte y debido a las restricciones estéricas, el soporte con la menor carga inmovilizada es OX-5. Asimismo, la actividad peroxidica del biocatalizador derivado de cada inmovilización sigue una tendencia similar a la de la carga enzimática, siendo mayor para OX-15 con una actividad de 9 U por g de soporte.

Tabla 1. Variables experimentales usadas en la preparación de los OX.

Soporte	Ratio R/F	D	pH	MeOH (%)
OX-5	0.5	5.7	6.5	20
OX-15	0.1	6.7	6.25	10
OX-30	0.15	6.7	5.4	10
OX-55	0.3	8	6	12.5

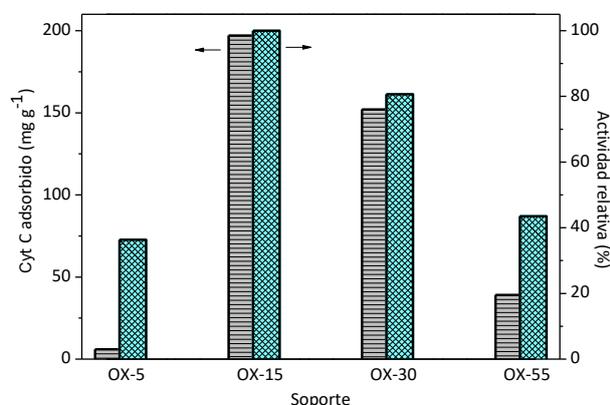


Figura 1. Carga enzimática y actividad peroxidica del biocatalizador resultante para los diferentes soportes utilizados

4. Conclusiones

El alto grado de control sobre las características texturales de los OX y su inherente mesoporosidad permiten su uso como soportes enzimáticos del Cyt C, lográndose cargas de proteína elevadas. Asimismo, la inmovilización de enzimas en este tipo de soportes deriva en una mayor estabilidad del sistema biocatalítico ante cambios de pH, además de que permite su reutilización durante varios ciclos de reacción manteniendo un alto porcentaje de su actividad catalítica.

Referencias

1. E. Katchalski-Katzir, D.M. Kraemer, J. Mol. Cat. B-Enzym. 10 (2000) 157-176.
2. N. Rey-Raap, J.A. Menéndez, A. Arenillas, Carbon 78 (2014) 490-499.

Near Ambient Pressure XPS (NAP-XPS): Estudio de un catalizador modelo para la reacción de PrOx

R.Castillo^a, S. Navarro-Jaén^a, V. Perez-Dieste^b, C. Escudero^b, F. Romero-Sarria,^a J.A. Odriozola^{a,*}

^a Departamento de Química Inorgánica, Instituto de Ciencia de los Materiales de Sevilla-Universidad de Sevilla (ICMSE-US), Avda. Americo Vespucio 49, 41092, Sevilla, España.

^b ALBA Synchrotron Light Source, Carrer de la Llum 2-26, 08290, Cerdanyola del Vallès (Barcelona), España.

*rcastillo4@us.es

1. Introducción

Las celdas de combustible de tipo PEMFC (membrana de intercambio protónico) requieren para su correcto funcionamiento corrientes de hidrógeno muy puras. El hidrógeno, que normalmente se obtiene mediante procesos de reformado, va siempre acompañado de otros compuestos gaseosos como el CO (entre otros) que a concentraciones superiores a 10-50 ppm envenena el ánodo de las pilas de combustible. Por tanto, su purificación es fundamental. Dentro de los procesos desarrollados para la limpieza de corrientes de hidrógeno, la reacción de oxidación preferencial de CO (PROX) ocupa un lugar destacado. En esta reacción, el CO presente en una corriente rica en hidrógeno se oxida a CO₂ sin que el H₂ se vea afectado. Por ello, para esta reacción se buscan catalizadores que sean activos y sobretodo muy selectivos a CO₂. Entre los más estudiados se encuentran los catalizadores basados en Pt debido a sus buenas propiedades catalíticas [1]. Por otro lado, estudios recientes han demostrado que la adición de un segundo metal mejora notablemente el rendimiento catalítico de los sólidos. Dado que el Cu es uno de los metales más activo en esta reacción, los catalizadores bimetálicos Pt-Cu se presentan como una buena opción para la reacción PROX [2].

Para entender el sistema es necesario crear un catalizador modelo que facilite el estudio. Por ello, se sintetizaron nanopartículas de composición conocida de la aleación Pt-Cu que posteriormente, fueron estudiadas mediante NAP-XPS (Near Ambient Pressure X-ray photoelectron Spectroscopy) en la fuente de luz del sincrotrón ALBA (Barcelona) lo que permite el estudio de la estructura electrónica de la superficie del sólido así como de las posibles modificaciones en la estructura geométrica causadas por las condiciones de operación de la reacción [3].

2. Experimental

Se ha sintetizado una aleación de nanopartículas Pt-Cu (relación molar 1:3) que resultó tener un tamaño medio de 2,5 nm y estructura bien definida. Posteriormente, se realiza un tratamiento de limpieza de las nanopartículas con el fin de eliminar los restos de especies carbonáceas procedentes de la síntesis, como podrían ser los restos de PVP utilizado como agente estructurante (AE), además de otros elementos trazas presentes en el proceso. El análisis mediante NAP-XPS se llevó a cabo a diferentes temperaturas (100°C, 180°C, 200°C y 245°C) y bajo una atmósfera de reacción estática simulando la mezcla de reacción del proceso PROX compuesta por 0,15mbar de CO, 0,15 mbar de O₂, 0,8 mbar de CO₂ y 1 mbar de H₂, registrándose las zonas características del Pt(4f), Cu(2p), C(1s) y O(1s) utilizando una energía de excitación de 300 eV, 1100 eV, 450eV y 700eV respectivamente, lo que resulta en IMFPS (inelastic mean free path) para los distintos fotoelectrones analizados de entre 0,41 y 0,78 nm.

3. Resultados y discusión

Las nanopartículas sintetizadas presentan estructura con simetría $Fm\bar{3}m$ y parámetro de red de 0,3711 nm. El proceso de eliminación de los residuos del AE se realizó mediante DRX in situ utilizando tanto gases inertes

como una mezcla H_2 -Ar; el tratamiento térmico asociado al proceso de limpieza conduce a una disminución del parámetro de red hasta 0,37020 nm, valor correspondiente al compuesto intermetálico Pt_1Cu_3 con simetría $Fm\bar{3}m$. Mientras que la mayoría de las técnicas de caracterización convencionales se ven limitadas por su sensibilidad experimental, el estudio por NAP-XPS permite corroborar que, tras el tratamiento de limpieza realizado, la superficie del catalizador modelo se encuentra exenta de restos carbonáceos o elementos trazas procedentes de la síntesis que puedan afectar a la superficie del sólido. Así pues, junto con los datos obtenidos de DRX *in situ*, también se sugiere la existencia de estructura core-shell de la nanopartícula y de una modificación de la composición de su superficie en función de la temperatura y de la atmósfera de activación. Un análisis del perfil de concentraciones (Depth profile) determinó que la estructura core-shell consiste en un núcleo rico en Pt y una superficie rica en Cu.

Comparando el estado de la muestra antes y después del tratamiento de limpieza, no se observó modificación de la energía de enlace ni de la anchura del pico del $Cu(2p)_{3/2}$ por lo que se concluyó que el estado de oxidación del Cu no se veía afectado tras el tratamiento de limpieza.

Para entender la dinámica superficial de sistema Pt-Cu en atmósfera de reacción, se estudió la zona del Pt(4f) y Cu(3p). En la figura 1, donde se muestran las señales del Pt(4f) y Cu(3p) en función de la temperatura de reacción, se ve como la relación Pt/Cu depende de la temperatura y la atmósfera de reacción.

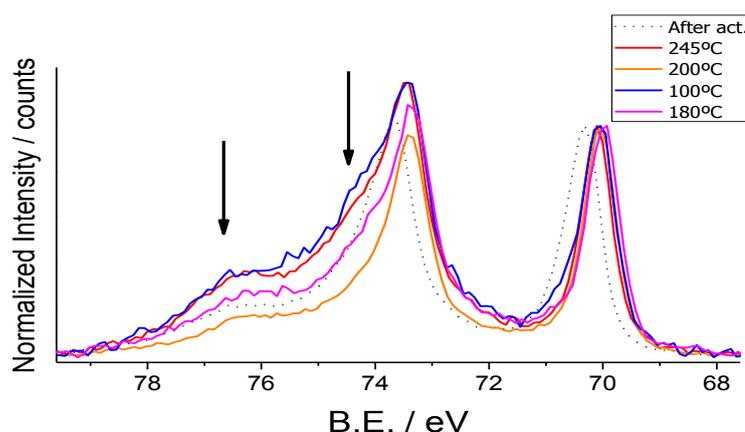


Figura 1. Pt(4f)-Cu(3p) NAP-XPS core-level spectra as a function of reaction temperature.

4. Conclusiones

Se ha caracterizado la superficie electrónica de un catalizador modelo para la reacción de PROX bajo atmósfera de reacción, en particular, la dinámica de superficie y el efecto de elementos trazas procedentes de la síntesis.

Referencias

1. Liu K., Wang A., Zhang T. ACS Catal. 2 (2012) 1165-1178.
2. F.Romero-Sarria, S. Palma, E.M. Jimenez-Barrera, L. Oliviero, P. Bazin, J.A. Odriozola. Surf. Sci. 648 (2016) 84-91.
3. F. Tao, M.E. Grass, Y. Zhang, D.R. Butcher, J.R. Renzas, Z. Liu, J.Y. Chung, B.S. Mun, M. Salmeron, G.A. Somorjai. Science. 322(2008) 932-934.

Pt-supported catalysts over proton conductor solids. Highly active catalysts for the WGS reaction

S. Navarro-Jaén,* O.H. Laguna, M.A. Centeno, J.A. Odriozola

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla- Centro mixto CSIC-Universidad de Sevilla, Avda. Américo Vesputio 49, 41092 Sevilla, España.

1. Introduction

Currently, there is a great interest on the use of H₂ as energy vector in fuel cells technology since the obtaining of this H₂ can be carried out by means of the reforming of bio-renewable sources. This could represent a decreasing of the CO₂ foot-print during the generation of electric power. Nevertheless, there are some fuel cells such as those of PEM type, whose are highly prone to be deactivated by CO chemisorption. Therefore, cleaning stages are required for reducing the CO concentration, and some WGS units have been adapted in different industrial processes as an initial cleaning step.

In the last decades, a wide number of studies, especially those including kinetic models [1] remarked the relevance of the activation of H₂O during the reaction. Actually some authors have highlighted it as a limited step in some proposed mechanisms, thus making the diffusion and dissociation of water highly determinant factors in the catalytic performance of the studied systems.

Moreover, the application of protonic conductor reactors have demonstrated their ability for the electrochemical production and separation of H₂ from H₂O. This use is based, among other principles, in the intrinsic properties of these materials whose allow an efficient transport and activation of water. Particularly CePO₄ has demonstrated to be a suitable proton-conducting membrane. This material presents proton conduction properties as well as the capacity of retaining H₂O even at high temperatures [2], which makes it an interesting candidate to be considered as support for WGS catalysts. Nevertheless, the proton conduction may depend on the crystalline structure of the material, and for the CePO₄, two possible phases have been observed: the hexagonal modification CePO₄·H₂O (rhabdophane-type) and the monoclinic phase CePO₄ (monazite-type).

According to the scenario described above, this work presents the synthesis of 2 wt% Pt catalysts supported on CePO₄. The relationship between the support crystalline structure and its catalytic performance during the WGS reaction has been also analyzed.

2. Experimental

2.1. Synthesis of 2 wt%. Pt/CePO₄ catalysts

CePO₄ was obtained by means of a hydrothermal synthesis, using H₃PO₄ and Ce(NO₃)₃·6H₂O as precursors, with a Ce:P ratio of 1:1. The obtained solid was then calcined at 400°C and 600°C for 2 hours, obtaining two solids named CeP400 and CeP600, respectively.

2 wt%. Pt/CePO₄ catalysts were prepared by wet impregnation of the prepared supports, using [Pt(NH₃)₄](OH)₂ as metallic precursor.

2.2. Catalytic activity measurements

WGS reactions were carried out in a stainless-steel fixed-bed tubular reactor (i.d. 17 mm), using 200 mg ($600 < p_s < 800 \mu\text{m}$) of the catalyst diluted with SiC. The catalyst was firstly reduced at 350°C in H_2/N_2 , and the temperature was then decreased until 150°C . Two reaction mixtures have been evaluated: a first one named as *Model* (4.5% CO, 30% H_2O and N_2 balance) and a second one named as *Real* (7% CO, 30% H_2O , 9% CO_2 , 50% H_2 and N_2 balance) with a total flow of 100 ml/min ($\text{WHSV}=30 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$). The CO conversion was evaluated between 150 and 350°C . Products were analyzed by an on-line gas chromatography data system.

3. Results and discussion

Figure 1 shows the catalytic activity of the prepared catalysts in *Model* and *Real* WGS reaction conditions.

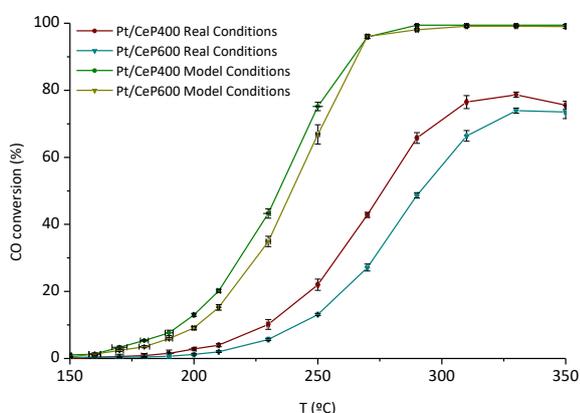


Figure 1. CO conversion as a function of temperature for the WGS reaction over the prepared catalysts.

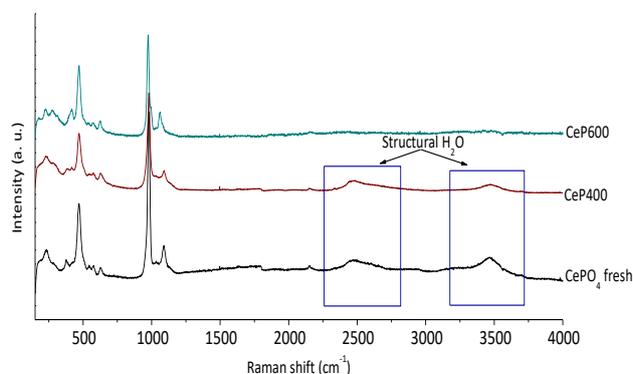


Figure 2. Raman spectra of the prepared supports.

According to Figure 1, Pt/CeP400 is the most active catalyst in *Model* and *Real* conditions. This behavior may be produced by the differences in crystalline structure and specific surface area of the supports. CeP400 and CeP600 present rhabdophane and monazite-type structures respectively, as demonstrated by XRD analysis. BET surface areas of the supports were $S_{\text{CeP400}}=65 \text{ m}^2/\text{g}$ and $S_{\text{CeP600}}=41 \text{ m}^2/\text{g}$. Furthermore, the Raman spectroscopy (Figure 2), has showed that CeP400 contains structural H_2O , which is absent in CeP600. The presence of this structural H_2O in the rhabdophane phase (CeP400) could be related with the promotion of the catalytic performance of the solids. Both catalysts are 100% selective towards CO_2 formation and no methanation of CO or CO_2 were detected.

4. Conclusions

The present work reports the synthesis of a series of Pt-supported catalysts over different phases of CePO_4 and the influence of the support crystalline structure in the catalytic behavior of the WGS catalysts. The presence of structural water in the support may contribute to the enhancement of the evaluated systems during the WGS reaction. However, both catalysts have shown high activity and selectivity towards CO_2 formation.

References

1. G. Germani, Y. Schuurman, *AIChE J.* 52 (2006) 1806-1813.
2. F. Romero-Sarria, M.I. Domínguez, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, *Appl. Catal. B: Environ.* 107 (2011) 268-273.

CONVERSIÓN DE GLUCOSA A SORBITOL MEDIANTE CATALIZADORES MESOESTRUCTURADOS TIPO SBA-15 CON RUTENIO

A. Cubo*, R. Sánchez-Vázquez, J. Moreno, J. A. Melero, G. Morales, J. Iglesias

*Universidad Rey Juan Carlos, Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología (ES CET). Calle Tulipán s/n.
Móstoles 28933 Madrid, España*

**Autor principal: alberto.cubo@urjc.es*

1. Introducción

El sorbitol es un polialcohol de azúcar que industrialmente se obtiene por la hidrogenación del monosacárido más común en la naturaleza, la glucosa. Este polialcohol presenta múltiples aplicaciones como aditivo en comidas, fármacos, cosméticos y vitamina C. Además, es un precursor muy versátil de productos químicos de alto valor añadido tales como alcoholes, biocombustibles, plásticos biodegradables y polímeros. El proceso convencional de producción de sorbitol requiere el empleo de catalizadores metálicos, siendo el más empleado el catalizador níquel Raney. Las ventajas de este catalizador incluyen un bajo coste y una elevada actividad hidrogenante. Sin embargo, existe un considerable riesgo de lixiviación del metal durante la reacción, lo que encarece el proceso [1]. Para evitar estos inconvenientes, los esfuerzos investigadores se han centrado en el desarrollo de catalizadores metálicos soportados, entre los que destacan los basados en cobalto, platino, paladio, rodio y rutenio [2, 3]. En concreto, los catalizadores de rutenio han demostrado una excelente actividad, estabilidad y selectividad en la producción de sorbitol, en condiciones de presión de H₂ menores a las necesarias con níquel Raney. Además, no presentan una pérdida de especies activas y son menos sensibles a la desactivación por envenenamiento del catalizador [4]. Otro aspecto importante en la selección del catalizador de hidrogenación es el soporte empleado. En este sentido, los materiales tipo SBA-15 presentan estructuras porosas ordenadas con un elevado desarrollo superficial y estabilidad, por lo que son candidatos prometedores como soportes de catalizadores de hidrogenación.

2. Experimental

El soporte SBA-15 fue preparado siguiendo el método descrito por Zhao y col. [5]. El Ru fue soportado sobre la estructura SBA-15 mediante el método de impregnación por humedad incipiente con diferentes porcentajes en peso de Ru (1; 2,5; 5%). Las propiedades químicas, texturales y estructurales de los materiales sintetizados se determinaron mediante adsorción/desorción de nitrógeno, difracción de rayos-X (DRX), quimisorción, espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (SEM). Las reacciones de hidrogenación se han llevado a cabo en medio acuoso (glucosa 1,2M) en un reactor agitado de acero inoxidable equipado con controlador de presión y temperatura. El producto de reacción fue analizado mediante cromatografía líquida de alta presión (HPLC) en un equipo VARIAN equipado con una columna Hi-Plex Pb y detector de índice de refracción.

3. Resultados y discusión

Todos los catalizadores sintetizados presentan buenas propiedades texturales y estructurales (Tabla 1), similares al soporte SBA-15 de partida, lo que demuestra que tras el proceso de impregnación la estructura

mesoporosa no se ve alterada. Los resultados de ICP muestran buenos rendimientos de incorporación de Ru en la superficie del soporte. Además, los resultados de quimisorción demuestran la buena dispersión de las especies de Ru. La Figura 1 muestra los resultados catalíticos obtenidos con el catalizador Ru/SBA-15 en la hidrogenación de glucosa a sorbitol para diferentes contenidos de Ru. Estos resultados muestran la elevada capacidad hidrogenante de los catalizadores Ru/SBA-15 con 2,5 y 5 % en peso de rutenio, alcanzando valores del 80 % de conversión de glucosa y del 80 % de rendimiento de sorbitol a, tan solo, 2 horas de reacción.

Tabla 1. Propiedades físico-químicas de los catalizadores Ru/SBA-15.

Muestra	Ru (% m/m)	S_{BET}^a (m^2/g)	$S_{\mu p}^b$ (m^2/g)	$V_{\mu p}^c$ (cm^3/g)	d_{100}^d (nm)	D_p^e (nm)	S_{Ru}^f (m^2/g)	S_{Ru}^g (m^2/g)	D_{Ru}^h (%)	D_c^i (Å)
SBA-15	0,00	412,0	97,9	0,047	9,56	7,90	-	-	-	-
1 % Ru/SBA-15	0,94	395,9	99,5	0,049	9,47	7,74	0,81	80,83	22,25	60,30
2,5 % Ru/SBA-15	2,39	375,2	97,6	0,048	9,36	7,90	2,04	81,69	22,48	59,70
5 % Ru/SBA-15	4,83	353,8	108,4	0,053	9,30	7,85	3,28	65,64	18,07	74,30

^aSuperficie BET. ^bSuperficie microporos. ^cVolumen de microporos. ^dEspaciado interplanar. ^eDiámetro de poro medio. ^fSuperficie activa de metal por gramo de muestra. ^gSuperficie activa de metal por gramo de metal. ^hDispersión de metal. ⁱDiámetro medio de cristal.

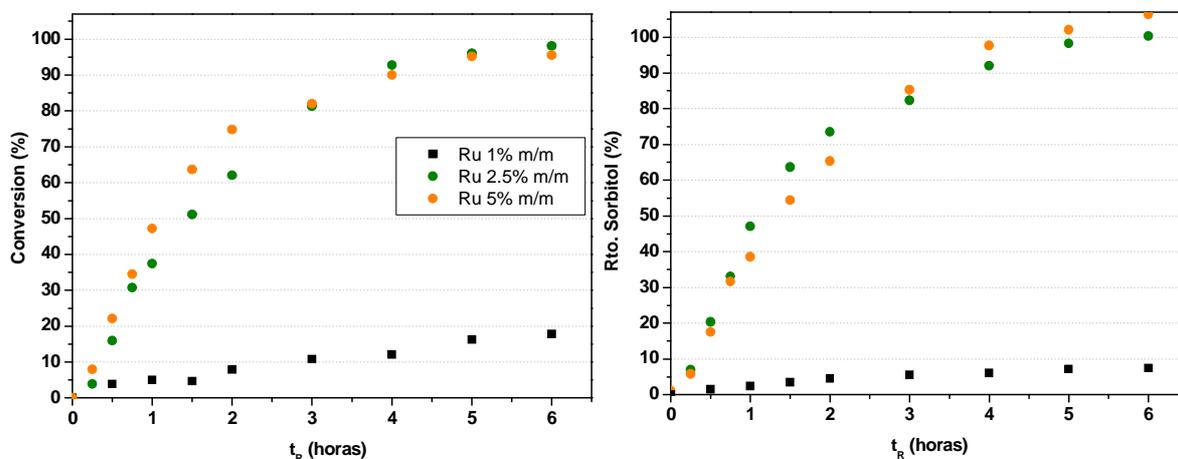


Figura 1. Hidrogenación de glucosa a sorbitol con Ru/SBA-15. (Izda) Conversión de glucosa. (Dcha) Rendimiento a sorbitol. Condiciones de reacción: 1,2 M de glucosa en agua, 0,5 % m/m de catalizador, 150°C, 40 bar de H₂.

4. Conclusiones

Los catalizadores Ru/SBA-15 sintetizados presentan buenas propiedades químicas, texturales y estructurales, lo que les confiere una excelente actividad y selectividad catalítica para la producción de sorbitol a partir de glucosa concentrada en medio acuoso.

Referencias

1. X. Guo, X. Wang, J. Guan, X. Chen, Z. Qin, X. Mu, M. Xian. Chinese J Catal. 35 (2014) 733
2. D. K. Mishraa, A. A. Dabbawalaa, J. J. Parka, S. H. Jhungb, J-S. Catal Today. 232 (2014) 99
3. A. Perrard, P. Gallezot, J-P Joly, R. Durand, C. Baljou, B. Coq, P. Trens, Appl Catal A.Gen. 331 (2007) 100
4. A.A. Dabbawala, D. K. Mishra, J-S Hwang. Catal Today. 265 (2016) 163
5. D. Zhao, J. Feng. Q. Huo, N. Melosh G. H. Fredrikson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky. Science. 279 (1998) 548

On the influence of copper and barium on ceria-based materials for their catalytic performance in NSR technologies

J. Giménez-Mañogil ^a, J.C. Martínez-Munuera ^a, R. Matarrese ^b, L. Castoldi ^b, L. Lietti ^b, A. García-García ^{a,*}.

^a MCMA Group, Department of Inorganic Chemistry and Institute of Materials, University of Alicante, Ap.99, E-03080 Alicante, Spain.

^b Laboratory of Catalysis and Catalytic Processes, Dipartimento di Energia, Politecnico di Milano, Via La Masa 34, 20156 Milano, Italy.

*Corresponding author: a.garcia@ua.es

1. Introduction

Catalysts containing noble metals have been widely investigated for NO_x adsorption and reduction processes (NSR); however, their high cost has led to the utilization of other materials ¹. In the last years, ceria-based materials are being considered for these technologies ². This work is focused on the synthesis, characterization and catalytic activity study of ceria-containing catalysts towards NO_x adsorption and reduction processes. In particular, in this study we have analyzed the effect of the catalysts formulation (support alone, presence of Cu and/or Ba, loading of Ba) and the effect of the reaction temperature as well on the catalyst performances, in order to provide insight into the role of each catalyst component and to better understand the mechanisms taking place during the NO_x storage-reduction processes. The final goal should be to formulate more efficient noble metal-free ceria-based catalysts.

2. Experimental

Briefly, Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ (CZ) was prepared by co-precipitation of the corresponding precursor salts in alkali media. Then, a 2% of copper was incorporated by incipient wetness impregnation to the CZ, yielding Cu₂/CZ. Barium was added afterwards by wetness impregnation to CZ or Cu₂/CZ. Cu/ceria-zirconia materials have been previously characterized and tested for NO oxidation to NO₂ ^{3,4}. The NSR experiments were conducted in a quartz microreactor connected to a mass spectrometer, UV-NO_x specific analysers and a micro-gas chromatograph. The catalyst was pre-conditioned in He at 500°C and then cooled down to the desired temperature. The storage phase consisted in the step-wise admission of NO (1000ppm) in He + O₂ (3% v/v), while the reduction phase in the step-wise admission of H₂ (2000ppm) in He. Finally, a heating ramp in He up to 500°C was performed to completely desorb the stored species. The procedure followed to conduct these NSR experiments is sketched in Figure 1.

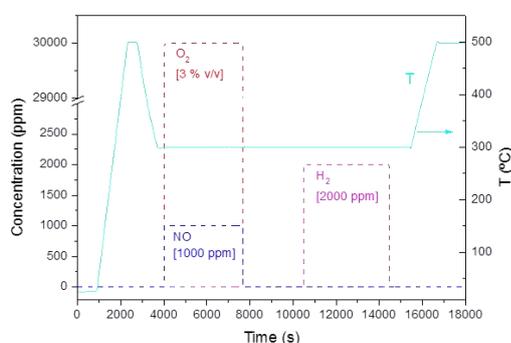


Figure 1. Scheme of the NSR experimental procedure (e.g. 300°C), using 100 ml/min total flow and He as balance.

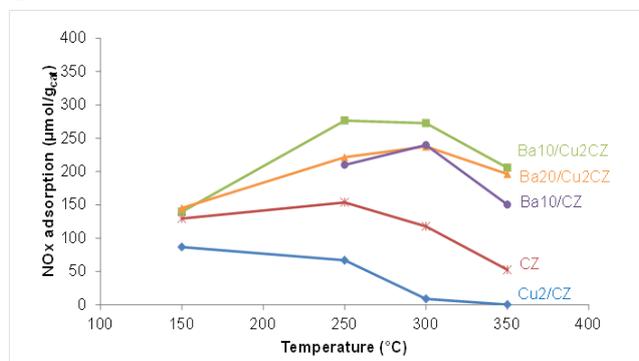


Figure 2. NO_x adsorbed amounts in the pulse of 1000 ppm NO + 3% O₂ (v/v), at different temperatures.

3. Results and discussion

During the NO_x storage phase the catalysts exhibit different capacities to oxidize NO to NO₂ (data not shown); it is worth noting that the addition of copper to the catalyst formulations importantly enhances the catalytic NO oxidation to NO₂, as discussed elsewhere³.

Figure 2 shows the amounts of NO_x adsorbed on the investigated catalysts, in the range of 150–350°C. The amounts of NO_x adsorbed, for every temperature considered, are very dependent on the catalyst composition. The increase in the Ba loading does not result in the increase of the NO_x storage capacity, probably because the oxidant capacity of the catalyst is lowered. Similarly, the incorporation of Ba into CZ does not yield such a high increase in the amount of adsorbed NO_x (compared with Cu2/CZ) due to its lower NO oxidation capacity. Accordingly, a tradeoff seems to exist between the storage capacity and the oxidation activity promoted by the different components of the catalyst. Consequently, the most interesting catalyst under these experimental conditions is Ba10/Cu2CZ.

Figure 3 shows the rich phase carried out at 300°C over the Ba10/Cu2CZ sample. When copper is present in the catalyst formulations, all the ad-NO_x species stored in the previous NO_x adsorption step are reduced/decomposed during this stage. The catalysts containing both Ba and Cu are able to release appreciable amounts of N₂ and NH₃ during the H₂ pulse, although NO is present in significant amounts. Over Ba10/Cu2CZ at 300°C, during the reduction, NO evolves at first, and afterwards, N₂ and NH₃ are detected. According to H₂-TPR results (not shown), this catalyst is completely reduced under H₂ at 300°C. Considering this sequence in the product formation, it seems reasonable to suggest that a progressive catalyst reduction is going on and that N₂ formation occurs when the catalyst reaches a certain degree of reduction. However, not all the adsorbed NO_x have been reduced in the absence of Cu, since during the subsequent TPD run, CZ and Ba10/CZ show mainly nitrate decomposition to NO₂ and NO + O₂ upon temperature increase, indicating that the adsorbed species cannot be easily reduced. This indicates that Cu is essential for the reduction of the stored NO_x.

4. Conclusions

The results obtained in this study are very promising, since they provide conclusive evidences of the reduction products evolution (N₂ as dominant product) during the NSR process at temperatures of interest for application (c.a. 250, 300 and 350°C) from ceria-based catalysts without the incorporation of noble metals. Further investigations on this topic will be conducted in the future, regarding the optimization of ceria-based materials for efficient NO_x storage and reduction processes, yielding N₂ as main product.

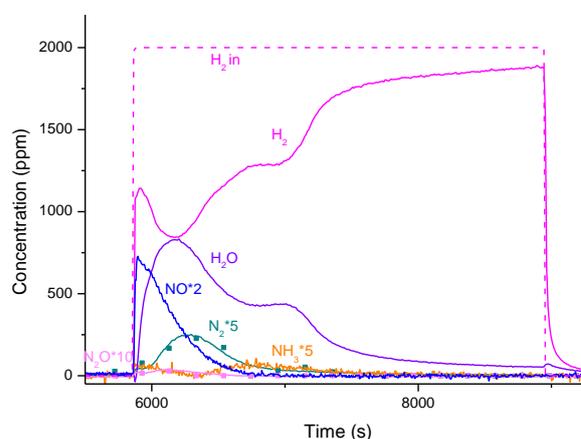


Figure 3. Evolved gases from the H₂ pulse for Ba10/Cu2CZ at 300°C.

References

- 1 X. Yao, Q. Yu, Z. Ji, Y. Lv, Y. Cao, C. Tang, F. Gao, L. Dong and Y. Chen, *Appl. Catal. B Environ.*, 2013, **130–131**, 293–304.
- 2 C. Shi, Y. Ji, U. M. Graham, G. Jacobs, M. Crocker, Z. Zhang, Y. Wang and T. J. Toops, *Appl. Catal. B Environ.*, 2012, **119–120**, 183–196.
- 3 J. Giménez-Mañogil, A. Bueno-López and A. García-García, *Appl. Catal. B Environ.*, 2014, **152–153**, 99–107.
- 4 J. Giménez-Mañogil and A. García-García, *Fuel Process. Technol.*, 2015, **129**, 227–235.

Aqueous-phase hydrogenation of bromate with pillared clays-supported catalysts

C.B. Molina*, A.H. Pizarro, C. Belver, J.J. Rodriguez

Chemical Engineering Section, Sciences Faculty, University Autonoma of Madrid, Madrid, Spain

*Corresponding author: carmenbelen.molina@uam.es

1. Introduction

Bromate is a by-product detected in drinking water from disinfection of bromide-containing source waters [1]. It is a potential carcinogen to human beings and the World Health Organization (WHO) has recommended a maximum bromate concentration of 0.01 mgL^{-1} in drinking water. Bromide occurs in drinking water due to natural and anthropogenic sources including seawater intrusion, pesticide run-off, industrial waste and impurities in road de-icing salt [2]. The heterogeneous catalytic reduction of different water pollutants using metallic catalysts has already demonstrated its high efficiency but few systems have been tested in the reduction of bromate. Monometallic catalysts supported on activated carbon [3], Pd/mesoporous carbon nitride [4] or mono and bimetallic ZSM5 [5] can be found in the literature for this last process. In the last years pillared clays have shown their potential as catalytic supports for the removal by hydrogenation of different aqueous pollutants: chlorophenols [6], chloronitrogenated aromatic compounds [7], nitrate [8] and even azo and triarylmethane dyes [9] using precious metals as active phase. The aim of this work is to study the hydrogenation of bromate in aqueous phase under ambient-like operating conditions using own-prepared catalysts based on Pd, Pt, Rh and Ru supported on Al-pillared clay.

2. Experimental

The catalysts used were synthesized by impregnation of Al-pillared clay (Al-PILC) calcined at 350°C . The impregnation of Pd, Rh or Ru was carried out with PdCl_2 , RhCl_3 or RuCl_3 acidic solutions while an aqueous solution of H_2PtCl_6 was used in the case of Pt. Further calcination at 500°C was accomplished in order to fix the active phase to the support. The metallic loads tested were 1 wt% for all the metals and also 0.5 and 0.25 wt% for the Pt catalyst. Surface area values higher than $130 \text{ m}^2/\text{g}$ were achieved in all cases. The catalytic activity experiments were performed in a batch stirred glass jacketed reactor (25°C , 1 atm, 100 mg/L bromate initial concentration, 1 g/L catalyst) using a continuous hydrogen flow (50 mL/min). A previous reduction step of the catalysts was carried out for 2 h at 90°C under hydrogen flow. Catalysts were named by the metal followed by its nominal percent load. The hydrogenation process was followed from the evolution of the concentration of the reactant (bromate) and reaction product (bromide) measured by ionic chromatography.

3. Results and discussion

Figure 1a shows the results obtained from the hydrogenation of bromate with the catalysts prepared at 25°C and 1 atm. As can be seen, bromate ion was quite rapidly converted under those ambient-like operating conditions being bromide the only final product detected. Pt shows a higher activity than the other metals, being Ru the least active. From these results, the effect of Pt load in the catalyst was tested and Pt loads of 0.5 and 0.25 wt% were essayed. Figure 1b shows the results achieved. The catalytic activity decreased with the Pt load although even at the lowest Pt load tested a complete bromate removal was reached. Pt-0.25 catalyst was selected to carry out a kinetic study (reaction order =1) at different temperatures (25, 40 and 60°C)

°C) and the kinetic constant and activation energy values can be found in Table 1. Both of these values, kinetic constants and activation energy, are comparable to the ones achieved from hydrogenation processes of other pollutants carried out with catalysts based on pillared clays [6,7,9].

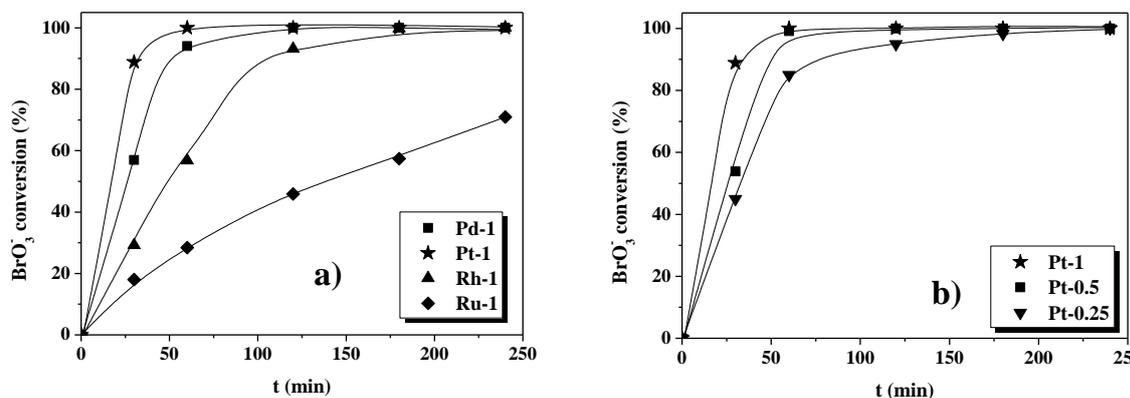


Figure 1. Bromate removal by the catalysts prepared with a) different active phases and b) different Pt loads.

Table 1. Kinetic constant values and activation energy for the Pt-0.25 catalyst.

Temperature (°C)	k (s ⁻¹)	R ²	Activation energy (kJ/mol)
25	0.67 · 10 ⁻³	0.98	51.7
40	1.58 · 10 ⁻³	0.98	
60	5.94 · 10 ⁻³	0.99	

4. Conclusions

Catalytic hydrogenation with Pd, Pt, Rh or Ru supported on Al-pillared clays has proved to be a promising solution for the abatement of bromate from drinking water sources under ambient-like conditions. Complete removal of bromate has been achieved in all cases except Ru, showing a better catalytic activity the Pt catalyst. Bromide was, in all cases, the only product detected in the final effluents. Decreasing the Pt load led to a lower catalytic activity but still complete bromate removal was achieved. The kinetic study with the Pt-0.25 catalyst yielded kinetic constant values between 0.67·10⁻³ and 5.94·10⁻³ s⁻¹ and an activation energy of 51.7 kJ/mol, comparable values to the ones achieved in other hydrogenation processes.

References

1. U.V. Gunten, J. Hoigne, Environ. Sci. Technol. 28 (1994) 1234-1242.
2. M.J. Kirisits, V.L. Snoeyink, J.C. Kruithof, Wat. Res. 34(17) (2000) 4250-4260.
3. J. Restivo, O.S.G.P. Soares, J.J.M. Orfao, M.F.R. Pereira, Chem. Eng. J. 263 (2015) 119-126.
4. P. Zhang, F. Jiang, H. Chen, Chem. Eng. J. 234 (2013) 195-202.
5. C.M.A.S. Freitas, O.S.G.P. Soares, J.J.M. Orfao, A.M. Fonseca, M.F.R. Pereira, I.C. Neves, Green Chemistry 17 (2015) 4247-4254.
6. C.B. Molina, A.H. Pizarro, J.A. Casas, J.J., Rodriguez, Appl. Catal. B 148-149 (2014) 330-338.
7. A.H. Pizarro, C.B. Molina, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, Appl. Catal. B 158-159 (2014) 175-181.
8. A.H. Pizarro, C.B. Molina, J.J. Rodriguez, F. Epron, J. Environ. Chem. Eng. 3 (2015) 2777-2785.
9. A.H. Pizarro, C.B. Molina, J.J. Rodriguez, RSC Advances 6 (2016) 113820-113825.

Nanotubos de cobalto para el tratamiento de corrientes organocloradas

R. López-Fonseca, A. Gil, J. González-Prior, J.I. Gutiérrez-Ortiz, B. de Rivas*

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

1. Introducción

La oxidación catalítica se presenta como una tecnología eficaz para el tratamiento de corrientes gaseosas contaminadas con compuestos organoclorados. Como alternativa a los catalizadores de metales nobles, la espinela de cobalto (Co_3O_4) representa una opción atractiva en coste y comportamiento. La obtención de catalizadores de elevadas prestaciones puede lograrse a través de rutas de síntesis que permitan controlar la morfología. En este trabajo se ha centrado el interés en la preparación de nanotubos de Co_3O_4 . Dentro de los métodos existentes para lograr esta morfología se han seleccionado dos procedimientos sencillos, libres de plantillas y sin necesidad de autoclave. Ambos métodos se basan en el denominado efecto Kirkendall. La eficacia de los catalizadores sintetizados ha sido evaluada en la eliminación del 1,2-dicloroetano (DCE) como compuesto modelo.

2. Experimental

- NTs (NaOH): A una disolución de CoCl_2 (0,04 M) se le añade ácido oxálico 0,1 M, obteniéndose un precipitado rosa (CoC_2O_4). Éste se dispersa en etanol, y se le añade gota a gota una disolución etanólica de NaOH 0,1 M. A medida que se va añadiendo la disolución el precipitado pasa de rosa a azul ($\alpha\text{-Co(OH)}_2$), luego se torna verde y gradualmente a marrón ($\beta\text{-Co(OH)}_2$). El producto se recoge por centrifugación, se lava con agua y etanol y finalmente se calcina a 500 °C.

- NTs (NH_4OH): Se prepara una disolución etanólica de acetato de cobalto ($8 \cdot 10^{-3}$ M). A continuación se le añade una disolución acuosa de hidróxido amónico, manteniéndose la agitación durante 6 días. Transcurrido este tiempo se recoge el precipitado por centrifugación, se lava con etanol y se deja secar. Por último, el complejo $\text{Co}_5(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_8$ obtenido se calcina a 500 °C.

3. Resultados y discusión

Las imágenes a) de la Figura 1 muestran la evolución de la morfología de las distintas etapas de la preparación de los NTs (NaOH), desde una estructura inicial de tipo filamentoso compacta de CoC_2O_4 que, tras la adición de sosa, se transforma en NTs de $\beta\text{-Co(OH)}_2$ y da lugar a NTs de Co_3O_4 tras calcinación. La obtención de la estructura hueca en la etapa intermedia se atribuye al efecto Kirkendall. De este modo, el proceso de reacción/difusión en la interfase sólido-líquido conduce a una rápida formación de una capa de Co(OH)_2 sobre la superficie externa del

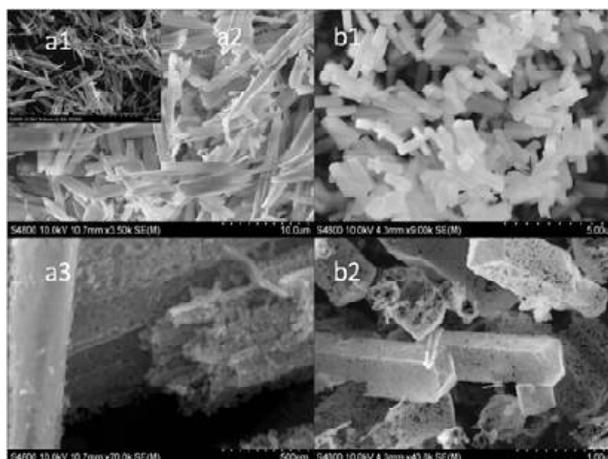


Figura 1. Imágenes SEM: a1) CoC_2O_4 , a2) NTs $\beta\text{-Co(OH)}_2$, a3) NTs NaOH, b1) $\text{Co}_5(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_8$ y b2) NTs NH_4OH .

nanobastón de CoC_2O_4 . Esta capa previene una reacción directa entre el CoC_2O_4 y las especies OH^- . En resumen la mayor velocidad de difusión de los iones Co^{2+} frente a los hidróxidos a través de la interfase sólido-líquido, provoca un flujo neto saliente de iones Co^{2+} generándose una estructura hueca en el interior¹. Por otra parte, en las imágenes b) se puede apreciar la estructura del precursor hidroxiacetato de cobalto que deriva en la morfología de nanotubos. La estructura hueca en este caso se consigue en la mufla durante el proceso de calentamiento, gracias al efecto Kirkendall². En esta etapa, la oxidación de los átomos de C, H y Co del precursor ocurre primero en la superficie del mismo, originándose una capa superficial de Co_3O_4 . A través de esta capa se produce una continua salida de los átomos de C, H y Co hacia la superficie para reaccionar con el oxígeno del aire. De manera en el interior se induce a la generación de los NTs de Co_3O_4 .

La caracterización de los dos NTs sintetizados indica que las estructuras preparadas con NaOH poseen una superficie específica superior ($24 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y un tamaño de cristal menor (25 nm), que los análogos NTs (NH_4OH) ($9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y 48 nm). En lo que se refiere a la reducibilidad también se observa una mejora sustancial con temperaturas de reducción adelantadas notablemente (250 frente a 330 °C), probablemente debido a diferencias en las longitudes de los enlaces Co-O en las dos estructuras. Por otra parte, indicar que los NTs (NaOH) presentan también una mayor acidez superficial (110 frente a $50 \mu\text{molNH}_3 \text{ g}^{-1}$).

La Tabla 1 muestra los valores de T_{50} y T_{90} en la oxidación de DCE (1,000 ppm en aire, $15,000 \text{ h}^{-1}$). Ambos tipos de NTs presenta un buen comportamiento siendo los NTs (NaOH) comparativamente mejores. De hecho, si se contrastan estos resultados con otros publicados recientemente por los autores sobre otras morfologías de estructura controlada como nanoplacas, nanocubos o nanobastones³, se aprecia la superioridad de la estructura NTs (NaOH). La idoneidad de este tipo de catalizadores exige además

una selectividad adecuada a CO_2 , HCl y Cl_2 , evitando la generación de productos de oxidación parcial. Así, es interesante remarcar que no se ha apreciado la generación de CO. Sin embargo, se han detectado productos clorados a temperaturas intermedias que se oxidan completamente a partir de 375 °C. En cuanto al destino de los átomos de cloro de la alimentación indicar que a altas temperaturas se encuentran en forma de HCl o Cl_2 , con una selectividad relativa en torno al 50%.

4. Conclusiones

Los dos métodos de síntesis basados en el efecto Kirkendall han conducido a la obtención de la morfología deseada de nanotubos. Esta estructura ha demostrado ser altamente eficaz para la eliminación de compuestos clorados. La muestra NTs (NaOH) presenta una mayor superficie BET y un menor tamaño de partícula, relacionadas con unas mejores propiedades redox a baja temperatura que son factores claves en la actividad del catalizador.

Referencias

1. Z. Huang, Y. Zhao, Y. Song, Y. Lu, Y. Li, G. Wu, H. Tang, J. Zhao, *Colloids Surf. A* 490 (2016) 307-317.
2. W. Du, R. Liu, Y. Jiang, Q. Lu, Y. Fan, F. Gao, J. *Power Sources* 227 (2013) 101-105.
3. J. González-Prior, R. López-Fonseca, J.I. Gutiérrez Ortiz, B. de Rivas, *Appl. Catal. B* 199 (2016) 384–393.

Tabla 1. Valores T_{50} y T_{90} de la oxidación de DCE sobre catalizadores de Co_3O_4 .

T_{50} , °C	T_{90} , °C	Morfología
245	295	NTs (NaOH)
280	345	NTs (NH_4OH)
340	420	Partículas amorfas
310	360	Nanoplacas
290	340	Nanocubos
270	315	Nanobastones ordenados 3D

Influencia del tipo de tratamiento en el desarrollo de propiedades redox singulares en sistemas formados por CeO₂ soportado sobre ZrO₂.

M.P. Yeste^a, P.A. Primus^b, S. Alvarado^a, J.J. Calvino^a, M.A. Cauqui^{a*}

^a Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica. Universidad de Cádiz, Puerto Real, España

^b Physical Chemistry, Institute of Chemistry, University of Potsdam, Potsdam-Golm, Germany

*miguellangel.cauqui@uca.es

1. Introducción

Los óxidos mixtos de CeZr han sido ampliamente estudiados como componentes de catalizadores en distintos tipos de procesos, debido fundamentalmente a su elevada capacidad de almacenamiento de oxígeno. Dicho comportamiento surge de la actividad redox singular del par Ce⁴⁺/Ce³⁺, combinada con la posibilidad de adoptar estructuras capaces de permitir una excelente movilidad de oxígeno en condiciones de presión y temperatura no muy exigentes. Precisamente el control de estas estructuras mediante la aplicación de tratamientos químico-térmico específicos se ha propuesto como metodología para el desarrollo de propiedades redox singulares en óxidos mixtos de Ce-Zr, tanto masivos como también en sistemas formados por nanoestructuras superficiales basadas en óxidos de estos dos elementos^{1,2}. Dichos tratamientos consisten básicamente en ciclos alternos de reducción a alta temperatura (950°C) seguida de oxidación suave (500°C), y van encaminados a la obtención de un óxido mixto con estructura tipo pirocloro. A pesar de las mejoras de tipo redox obtenidas en estos materiales, las altas temperaturas implicadas en la etapa de reducción provocan no obstante una pérdida considerable de superficie, lo que puede de algún modo limitar el tipo de aplicaciones de los mismos. En este sentido, se ha considerado interesante realizar un estudio sistemático de la evolución conjunta de las propiedades tanto redox como estructurales y texturales de un sistema formado por CeO₂ soportado sobre ZrO₂ en función de las condiciones específicas de pretratamiento, en concreto de la temperatura de reducción, al objeto de determinar aquellas condiciones que permitan desarrollar las mejores propiedades redox con la menor pérdida de superficie posible.

2. Experimental

El óxido de cerio se ha depositado sobre la superficie del óxido de zirconio mediante el método de impregnación a humedad incipiente, empleando una carga molar de cerio del 15%. Los tratamientos químico-térmicos aplicados se identifican mediante las siguientes siglas: **SR** (Severe Reduction): H₂ (5%)/Ar, a 600°C, 700°C ó 950°C (1 h); **MO** (Mild Oxidation): O₂ (5%)/He, a 500 °C (1h); **SO** (Severe Oxidation): O₂ (5%)/He, a 950 °C (1h). Los óxidos preparados fueron caracterizados por fisiorción de N₂, DRX, RTP-H₂, OSC y mediante luminiscencia de alta resolución (muestras dopadas con Eu³⁺).

3. Resultados y discusión

En la figura 1 se muestran los TPR-H₂ de cada uno de los óxidos preparados. Tomando como referencia el perfil correspondiente al óxido fresco CeO₂/ZrO₂, puede observarse un desplazamiento de la señal de producción de agua hacia temperaturas inferiores a medida que aumenta la temperatura de reducción

empleada en el tratamiento SR, lo que indica por tanto una mejora gradual de la reducibilidad con la temperatura empleada en dicho tratamiento.

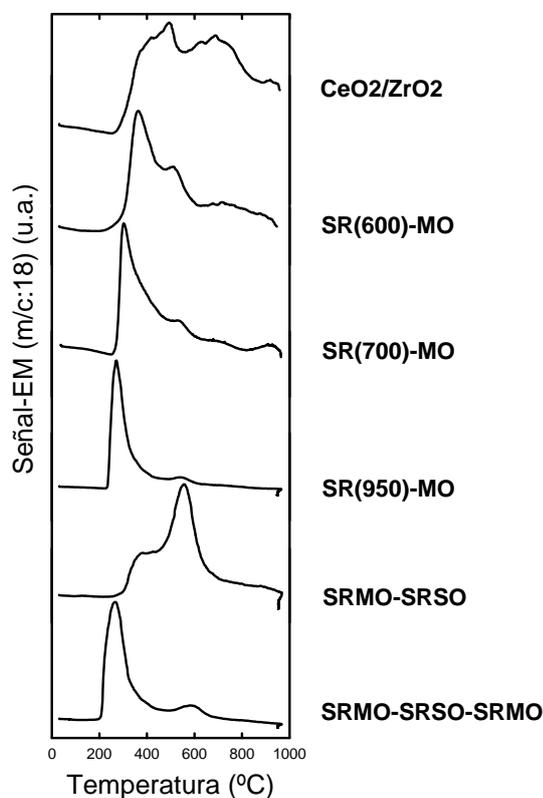


Figura 1. TPR-H₂ del óxido CeO₂/ZrO₂ sometido a los tratamientos químico térmicos indicados.

Los resultados texturales indican por su parte una gran estabilidad en los valores de la S_{BET} hasta temperaturas SR de 700°C (aprox. 50 m²/g), para posteriormente caer prácticamente en un 50% tras el tratamiento SR(950)-MO (23 m²/g). De acuerdo con los resultados obtenidos, el tratamiento tipo SR(700)-MO permite obtener muestras con propiedades redox mejoradas sin pérdida significativa de la superficie específica. Cuando el ciclo redox termina en una reducción severa (SRMO-SRSO), los picos de reducción se desplazan nuevamente hacia temperaturas más elevadas, obteniéndose de esta manera un empeoramiento de la reducibilidad. No obstante, cómo se observa en el perfil inferior de la figura 1, la aplicación de un segundo ciclo SRMO permite recuperar la situación de partida, mostrándose por tanto el carácter reversible del proceso.

Este tipo de comportamiento se justificará a partir del análisis estructural de las muestras obtenido mediante Difracción de Rayos X y Luminiscencia de Alta Resolución.

4. Conclusiones

La aplicación de ciclos de tratamiento redox consistentes en reducción a alta temperatura seguida de oxidación suave permite obtener óxidos CeO₂/ZrO₂ con propiedades redox mejoradas con respecto a los materiales de partida. Temperaturas de reducción del orden de los 700°C parecen idóneas para conseguir dichas mejoras preservando la superficie específica del óxido inicial.

Referencias

1. M.P. Yeste, J.C. Hernández, S. Bernal, G. Blanco, J.J. Calvino, J.A. Pérez-Omil, J.M. Pintado, Chem. Mater., 18 (2006) 2750-2757.
2. M.P. Yeste, J.C. Hernández, D.C. Arias, G. Blanco, J.M. Rodríguez-Izquierdo, J.M. Pintado, S. Bernal, J.A. Pérez-Omil, J.J. Calvino, J. Mater. Chem. A, 1 (2013) 4836-4844.

INFLUENCE OF TEMPERATURE CONTROL WHEN EVALUATING CATALYTIC RESULTS

A. Serrano-Lotina^{a,*}, A.C. Bueno, C. Goberna^a, P. Ávila^a, M.A. Bañares^a

^a Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP-CSIC), Madrid, España

*asl@icp.csic.es

1. Introduction

Stationary state is the state in which every observable is independent of time. When working in non-stationary states other phenomena such as adsorption/desorption or deactivation may interfere with the catalytic reaction. For example, Tanabe et al. [1] studied supported Pt catalysts during NO reduction by hydrocarbons. Catalysts were evaluated in reaction using a 10 °C·min⁻¹ ramp. At the beginning of their experiments there were no conversion but when the temperature increased apparent negative conversions were reported, probably due to NO desorption.

NO oxidation reaction has been chosen as the target reaction to study the influence of temperature control due to its importance as previous step for fast-SCR reaction. Nitrogen oxides (NO_x), commonly derived from the combustion of fossil fuels or solid wastes, are considered primary atmospheric pollutants; being responsible for a wide range of environmental problems [2]. The most popular NO_x abatement technology is SCR with ammonia (NH₃), but this process has several drawbacks, such as high reaction temperatures and unreacted reducing agents. The inclusion of NO oxidation step prior to the SCR process is useful for increasing SCR rates of reaction [3].

2. Experimental

The reaction system consisted of a PID Eng&Tech Microactivity-Efficient (MA-Effi) unit coupled to an online ThermoNicolet 6700 FT-IR spectrometer fitted with a thermostatic (120°C) multiple pass gas cell with 2 m optical path, Thermo Scientific). Reliable catalytic test depend on accurate control of reaction conditions parameters. A study on the optimization of the reaction system and its consequences was firstly performed. To evaluate the influence of the reaction conditions in the catalytic behavior, different modes were used: a ramp mode in which the temperature was linearly increased from room temperature to 400 °C at 3 °C·min⁻¹; a stepped mode, with common PID parameters for all temperatures (optimized for 400°C) and a stepped mode where PID parameters were selected for each temperature. In the stepped modes, each temperature was held for 60 min. These modes were evaluated in heating and cooling cycles. Operation conditions were: total flow rate: 1000 mLn·min⁻¹, 700 ppm of NO, 5% O₂ and N₂ as balance; GHSV was 10,000 h⁻¹. A Pt based catalysts was used.

3. Results and discussion

The first step for the optimization of the reaction system was the study of the oven control output signal. This allowed determining the maximum control output signal needed for each temperature. Afterwards, PID parameters were optimized. "P" parameter is proportional to the error at the instant t, which is the "present" error. "I" element is proportional to the integral of the error up to the instant t, which can be interpreted as the accumulation of the "past" error. "D" element is proportional to the derivation of the error at the instant t, which can be interpreted as the prediction of the "future" error. Suitable proportional

bands (P) were between 90-75%. The suitable values for I parameter were 900-1000s. Appropriate derivative band was 100s.

Three catalytic tests were performed in order to evaluate the way of controlling the temperature during the reaction. Firstly, the ramp mode of heating/cooling was evaluated. The increase of temperature up to 350 °C led to a decrease of NO and an increase of NO₂ concentration values, due to NO oxidation. Between 350 °C and 400 °C a decrease in NO partial pressure was observed due to thermodynamic limitations. NO apparent conversion was similar during heating and cooling with exception of the datum at 100 °C; NO apparent conversion is higher at 100 °C during cooling. However, no NO₂ was detected at 100°C. Consequently, NO was not transformed to NO₂ but adsorbed over the catalyst. Despite NO concentration at 350°C during heating and cooling was the same (same apparent conversion), NO₂ concentrations were different. Then, real conversions during heating and cooling were different. At temperatures between 50 and 150 °C less NO was detected (higher apparent conversion) during cooling; this is not due to the oxidation of NO but to adsorption/desorption phenomena. Secondly, a stepped mode with common PID parameters for all temperatures (15% limited maximum output signal, P = 3, I = 250, D= 100s) was evaluated. Although the selected PID elements were optimum for reaching 400 °C, the control of temperature was not bad, with exception at lower temperatures (50-150 °C). At these temperatures an overshoot was produced, reaching higher temperatures than the set point. Finally, a stepped mode with optimized PID parameters at each temperature was appraised. In this case, the control of temperature was perfect, without any offset. The same behavior was observed these stepped modes: The increase of temperature up to 350 °C led to a decrease of NO and an increase of NO₂ concentrations, due to NO oxidation. Between 350 °C and 400 °C a decrease in NO intensity was observed due to thermodynamic limitations. During the heating of the sample, a maximum of NO₂ is detected at the beginning of each temperature from T>120 °C. This may be due to NO₂ desorption, previously adsorbed as nitrate. It is also noticeable than when the temperature decreases to 100 °C, the NO concentration diminished because of NO adsorption. NO apparent conversion was calculated when the stationary state was reached, that is without taking into account the adsorption phenomena that take place at the beginning of each step. Consequently, in this case apparent conversion could be renamed as NO conversion. Little differences were detected between heating and cooling and they could be ascribed to experimental error.

4. Conclusions

Unit control refinement is crucial for a good performance of the catalytic tests. When ramp mode was used for controlling the temperature, adsorption/desorption phenomena can lead to deceptive results of catalytic conversion. However, when stepped mode was evaluated stationary state was reached, and then NO disappearance is only due to NO conversion to NO₂. **Acknowledgements:** Spanish Government (LTNOx, CTQ2014-57578-R), and Comunidad de Madrid (Alcones, S2013/MAE-2985).

5. References

1. T. Tanabe, Y. Nagai, K. Dohmae, N. Takagi, N. Takahashi, S. Matsumoto, H. Shinjoh, *Applied Catal. B* 105 (2011) 41–49A.B.
2. M. Wojciechowska and S. Lomnicki, *Clean Products and Processes* 1 (1999) 237–242
3. J. Blanco, P. Avila, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A* 96 (1993) 331-343

Heterogeneous catalytic oxidation of toluene and its chloro derivations in the presence vanadium based mixed metal oxides

Dilgam Tagiyev, Elmir Babayev*, Arif Efendi, Natavan Aykan

Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after academician M.Naghiyev, Baku, Azerbaijan

[*elmir.magsadoglu@gmail.com](mailto:elmir.magsadoglu@gmail.com)

Introduction

All across the world, people are facing a wealth of new and challenging environmental problems. Oxidation of aromatic hydrocarbons and their substituted derivations to organic acids, aldehydes and etc. are crucial problem of petro chemistry [1-3]. There is a great need to transform specially the waste products of industrial processes which most of them pollute the environment. The selecting convenient catalysts and exploration the processes happening on surface of catalysts is one of significant steps. For this reason, firstly, catalyst for model reaction is chosen, explored all processes happening on its surface, and then, studied kinetic issues and mechanization of reaction.

Experimental

Catalytic systems based on vanadium containing mixed metal oxides (MMO) have been synthesized by mechanical mixing and impregnation technique and studied during the selective gas phase heterogeneous oxidation of toluene and its polychloro-derivations to chloro-substituted maleic anhydrides using a portfolio of various in situ-methods (Thermal analysis (TA), Scanning Electron Microscopy (SEM), FT-IR, Brunauer-Emmett-Teller (BET), X-ray powder diffraction (XRD)). The characterization results revealed that the formation of catalytic systems depends on both the nature, loading of vanadium and promoter [4-5].

Results and discussion

Table 1. The effect of the nature of supporting oxides, adding promoters, activation temperature and time on oxidation reaction of chlorotoluenes

№	Catalysts	Supporting oxides	Promoters	Optimal activation		Temperature of reaction, K	Conversion CT* of, %
				Time, hour	temperature, K		
1	V-P-O	-	-	6	723	713	70-76
2	V-Co-O	-	-	6	723	713	65-70
3	V-Mo-O	-	-	6	753	733	80-82
4	Co-Mo-O	-	-	6	723	713	70-75
5	V-P-O	SiO ₂	-	7	773	733	80-88
6	V-P-O	Al ₂ O ₃	-	7	773	733	88-90
7	V-Mo-O	SiO ₂	-	6	773	733	90-92
8	V-Mo-O	Al ₂ O ₃	-	7	773	733	90-93
9	V-P-O	SiO ₂	Mg, Ca, Ba	6	753	713	83-85
10	V-Mo-O	Al ₂ O ₃	Mg, Ca, Ba	7	773	733	80-88
11	V-P-O	SiO ₂	MoO ₃	8	773	733	94-96
12	V-P-O	Al ₂ O ₃	MoO ₃	8	773	713	96-98
13	V-Mo-O	SiO ₂	P ₂ O ₅	6	753	733	97-98
14	V-Mo-O	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	7	773	733	99-100
15	V-Mo-O	SiO ₂	MoO ₃	7	773	733	90-92
16	V-P-O	SiO ₂	Co ₂ O ₃	6	753	733	85-86
17	V-Mo-O	Al ₂ O ₃	Co ₂ O ₃	6	753	753	84-85

CT*– chlorotoluenes

Conclusions

In summarise, according to antecedent research materials determined maleic, mono-, di-chloromaleic anhydrides, as well as chlorobenzaldehydes attained from the catalytic oxidation reactions of alkylaromatic chlorohydrocarbones are important intermediates in the preparation of biological active compounds, ethers, dyes, perfumes, pharmaceuticals, and agrochemicals [6]. From this point of view the development of heterogeneous catalysts capable of production of chlorobenzaldehydes, maleic, mono-, di-chloromaleic anhydrides by the selective oxidation of alkylaromatic chlorohydrocarbons in gas phase is still actual.

References

1. A. Schechter, J. Colacino, D. Haffner, K. Patel, M. Opel, O. Pöpke, L. Birnbaum. *Environ Health Perspect* 118 (2010) 796-802
2. J.H. Clark, R. Luque. A.S. Matharu. *Green Chemistry, Biofuels, and Biorefinery. Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering* 3 (2012) 183–207.
3. E.M.Babayev, A.C.Afandi, N. Aykhan., B.A.Ismayilova, *Baku World Forum of Young Scientists* 2014, Collection of abstracts, (2014) 143-145
4. E.M.Babayev, A.C.Efendi, F.A.Yunisova, N.F. Aykan *J. Env. Sci. Comp. Sci. Eng. Tech.* 5 (2) 2016 17
5. A.J Efendi, E.M. Babayev, F.M. Nasiri, B.A. Ismayilova, F.A. Yunisova. *J. Turk. Chem. Soc. A.* 3 (2016) 597-606
6. B. Fredrich, in: W.Gerhartz (Ed.), *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, New York A3(1985) 470

A KINETIC STUDY FOR NO CATALYTIC REDUCTION ON SILICA SUB-MICRON DIAMETER TUBES WITH PLATINUM NANOPARTICLES

Juana María Rosas,^a Ramiro Ruiz-Rosas, José Rodríguez-Mirasol^{a,*} Tomás Cordero^a

^a Universidad de Málaga, Andalucía Tech, Departamento de Ingeniería Química, Campus de Teatinos s/n, 29010 Málaga, España.

*Corresponding author: mirasol@uma.es

1. Introduction

The selective catalytic reduction (SCR) of NO_x on platinum catalysts has been widely studied in the literature and one of its main drawbacks is the relatively high selectivity to N₂O. This research group has recently prepared silica sub-microtubes loaded with platinum nanoparticles by electrospinning, which showed a high activity and total selectivity to N₂, at mild conditions, in the presence of excess O₂ and C₃H₆. On the other hand, the reaction mechanism with Pt catalysts is not completely established at the moment; due to the proposal of two differentiate reaction pathways [2-3]. The aim of this work is to establish a possible mechanism for NO reduction on this platinum catalyst in the presence of O₂ and with C₃H₆ as reducing agent. Furthermore, the experimental results are correlated with a kinetic model based on the reaction mechanism proposed.

2. Experimental

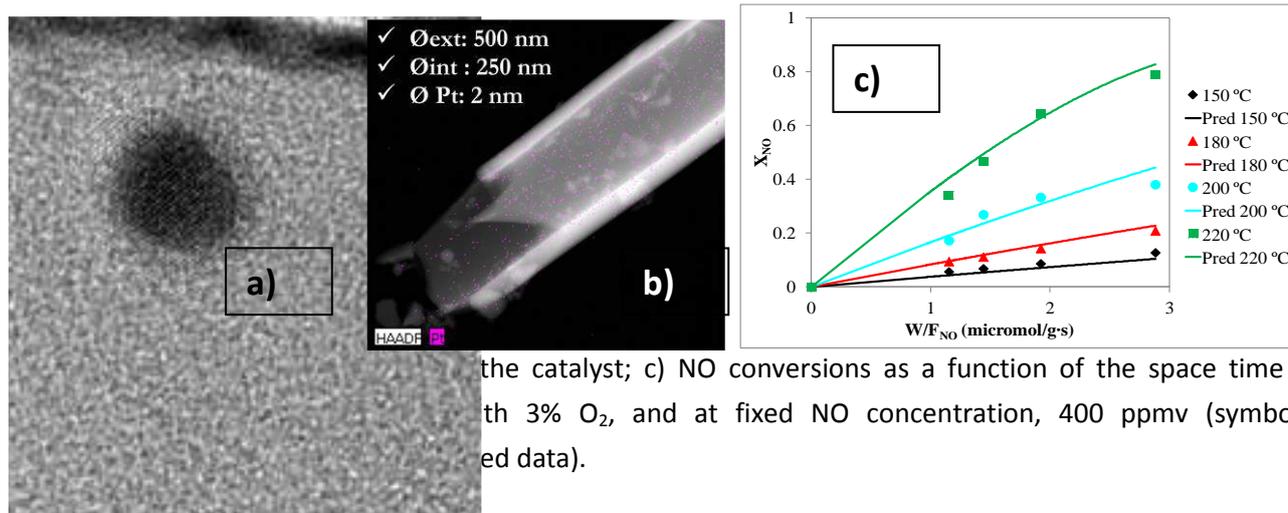
The experiments were performed in a quartz fixed bed reactor (4 mm i.d.) at atmospheric pressure. Experiments were carried out at different total flow rates and NO and C₃H₆ concentrations. The concentrations of other inlet gases were 3% for O₂ and 200 ppm for N₂O. A chemiluminiscent analyzer (EcoPhysics, CLD 700 AL model) was used to measure the outlet gas concentrations of NO and NO₂. CO and CO₂ were analyzed by a NDIR analyser (Ultramat 22, Siemens model). C₃H₆, H₂O, N₂, N₂O and O₂ concentrations were measured by a MS analyzer (Balzers MsCube).

3. Results and discussion

Silica sub-microtubes loaded with platinum nanoparticles have been prepared in flexible non-woven mats using co-axial electrospinning technique. A partially gelled sol made from tetraethyl orthosilicate was used as the silica precursor, and oil was used as the sacrificial template for the hollow channel generation. Platinum has been supported on the wall of the tubes just adding the metallic precursor to the sol-gel, thus obtaining the supported catalyst by one-pot method. The silica tubes have a high aspect ratio with external/internal diameters of 400/200 nm and well-dispersed platinum nanoparticles of around 2 nm, as can be shown in Figure 1 a and b. This catalyst showed a high NO conversion with very high selectivity to N₂ at mild conditions in the presence of excess oxygen when using C₃H₆ as reducing agent.

The influence of both NO and C₃H₆ concentrations on their conversions, respectively, was also analyzed at different space times. The obtained results suggest that the three reactants (C₃H₆, NO, and O₂) are adsorbed on the same type of Pt adsorption sites. Besides, the kinetic model considers that the mechanisms of dissociative adsorption of NO [2] and the activation of the hydrocarbon, followed by its

reaction with possibly NO adsorbed [3], can take place simultaneously. However, the parameters obtained by the resolution of the model equations indicate that the first one presents a major relevance. These results are in concordance with the high selectivity to N_2 , because the majority presence of dissociated NO avoids the formation of N_2O by the reaction of molecular NO with N dissociated from NO. Furthermore, both NO reduction and C_3H_6 oxidation conversions are represented reasonably well by the model proposed (see Figure 1.c).



the catalyst; c) NO conversions as a function of the space time at 3% O_2 , and at fixed NO concentration, 400 ppmv (symbols: experimental data).

4. Conclusions

The selective catalytic reduction (SCR) of NO_x with C_3H_6 in the presence of O_2 on silica sub-microtubes with platinum nanoparticles was studied, at different experimental conditions, in order to establish a possible reaction mechanism. This catalyst showed a high NO conversion with very high selectivity to N_2 at mild conditions in the presence of excess oxygen when using C_3H_6 as reducing agent.

The influence of both NO and C_3H_6 concentrations on their conversions, respectively, was analyzed at different space times. The obtained results suggest that the three reactants (C_3H_6 , NO, and O_2) are adsorbed on Pt sites. The kinetic model proposed considers that both dissociative adsorption of NO and activation of the hydrocarbon can take place simultaneously. Nevertheless, the value of the parameters obtained by the resolution of the model equations indicates that the first one presents a major relevance. These results are in concordance with the high selectivity to N_2 observed, because the preponderance presence of dissociated NO avoids the formation of N_2O by the reaction of molecular NO with N dissociated from NO. Furthermore, both NO reduction and C_3H_6 oxidation conversions are represented reasonably well by the model proposed.

Acknowledgements

This work was supported by the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (CTQ2015-68654-R).

References

- [1] R. Ruiz-Rosas, J.M. Rosas, I.G. Loscertales, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero. Appl. Catal. B: Environ. 2014;156-157: 15-24.
- [2] R. Burch, J.A. Sullivan. J. Catal. 1999;182: 489-496.
- [3] D.K. Captain, Michael D. Amiridis. Catalysis Today 1998;42: 93-100.

Optimización de la intercalación del Sulfato de β -Ciclodextrina en Hidróxidos Dobles Laminares

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

Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Edificio Marie Curie, Campus de Rabanales, Carretera Nacional IV-A, km 396, 14071 Córdoba (España).

*q92cohid@uco.es

1. Introducción

Desde el comienzo histórico de la síntesis orgánica, los compuestos quirales han sido sintetizados en su forma racémica. Los grandes avances logrados en los últimos años han permitido que muchas de estas síntesis transcurran estereoselectivamente [1,2]. No obstante, todavía son mayoría los procesos en los que es necesario un paso de separación quiral posterior a la síntesis. Esta separación se puede realizar utilizando diferentes metodologías, como la cristalización de aductos diastereoméricos, "chiral pool" y HPLC quiral, entre otras. Cada una de ellas posee una serie de limitaciones. En esta comunicación mostramos los resultados obtenidos en la aplicación de hidróxidos dobles laminares intercalados con material quirales por diferentes métodos, con la finalidad de poder usarlos en la separación de compuestos quirales de interés biológico y farmacéutico.

Los hidróxidos dobles laminares (HDLs), son compuestos naturales o sintéticos, que pertenecen a la familia de las arcillas aniónicas. La intercalación de ciclodextrinas sulfatadas (β -CD) en HDLs da lugar a un nuevo tipo de fase estacionaria con alta selectividad quiral. A su vez, las ciclodextrinas y sus derivados son buenos 'anfitriones' (host) para la microencapsulación de compuestos orgánicos e inorgánicos formando complejos de inclusión "anfitrión-huésped" (host-guest) en solución acuosa.

2. Experimental

La síntesis del hidróxido doble laminar (HDL) se ha realizado siguiendo un procedimiento descrito anteriormente [3]. El producto obtenido, conteniendo nitrato en su región interlaminar se ha denominado HT Nitrato. La intercalación de la ciclodextrina se ha llevado a cabo por varios métodos, en primer lugar, se realizó un método de intercambio iónico convencional, para el cual, el HDL de Mg/Al sintetizado conteniendo el anión nitrato en su interior fue sometido a un tratamiento a 60 °C durante 48 h en una disolución acuosa conteniendo la sal sódica del sulfato de β -ciclodextrina. Este sólido se ha denominado HTBCD. En segundo lugar, se realizó el intercambio asistido por microondas, para el cual, el HDL fue sometido a un tratamiento de 90 °C durante 1 h en una disolución acuosa conteniendo la sal sódica del sulfato de β -ciclodextrina, en el interior de un autoclave de teflón. Este sólido se ha denominado HTBCD MW 1h. La caracterización de los dos HDLs se ha realizado empleado diferentes técnicas instrumentales (difracción de rayos X, espectroscopia Raman, ATG-ATD, etc.).

3. Resultados y discusión

La figura 1 muestra los difractogramas de rayos X de los sólidos de partida (HT Nitrato) y de los intercambiados con la sal sódica del sulfato de β -ciclodextrina. El patrón de difracción de rayos X para el HDL conteniendo nitrato es el típico que cabría obtener para un hidróxido doble laminar conteniendo nitrato en su región interlaminar [4]. Presenta líneas estrechas simétricas y muy intensas a valores bajos de 2θ y líneas débiles y de menor simetría a valores más elevados de 2θ . Cuando se realiza el intercambio con el sulfato de β -ciclodextrina se produce un profundo cambio en el patrón de difracción, obteniéndose ahora un desplazamiento de la reflexión (003) a valores más bajos de 2θ , como consecuencia de la

inserción de la molécula orgánica, mucho más voluminosa que el nitrato, en la región interlaminar, lo que provoca que se produzca un aumento en la separación de la láminas de tipo brucita del HDL. A partir de esta reflexión se puede determinar el valor del parámetro c , que nos da el triple de la distancia interlaminar. En el caso de HT Nitrato este valor es de 26.30 Å, que corresponden a una distancia interlaminar (distancia entre las láminas más el grosor de una de ellas) de 8.76 Å. Tras el intercambio con la ciclodextrina se produce un aumento en el parámetro c hasta los 48 Å, que corresponde a una distancia interlaminar de 16 Å.

Por otra parte, para corroborar que el intercambio se había producido completamente, y que no quedaban restos de anión nitrato en el HDL intercambio procedimos a su estudio por espectroscopia Raman (Figura 2). En este tipo de espectroscopia el ión nitrato muestra una banda muy intensa sobre los 1050 cm^{-1} , que se aprecia claramente (es la banda más intensa) en el espectro del sólido HT Nitrato. Sin embargo, después del intercambio, esta banda ha desaparecido y únicamente se observan las bandas correspondientes a las tensiones de los enlaces del sulfato de ciclodextrina y las de los enlaces de las láminas de tipo brucita. Por tanto, a la vista de estos resultados podemos concluir que el método empleado para la obtención del HDL intercalado con CD es válido.

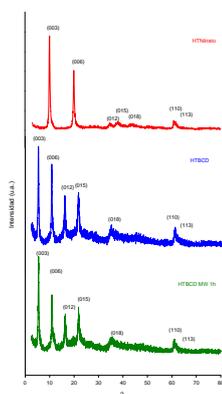


Figura 1. Difractogramas de Rayos X realizados a los materiales.

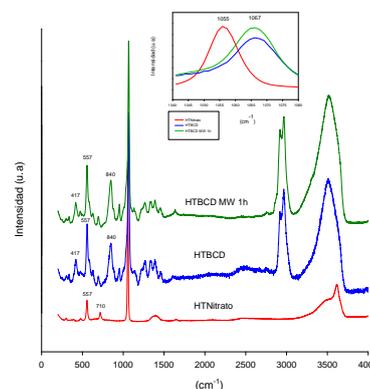


Figura 2. Espectros Raman realizados a los materiales

4. Conclusiones

El intercambio de estos materiales por el método de intercambio iónico convencional es un proceso lento, con una duración aproximada de 48 horas, favoreciendo así el desplazamiento del anión interlaminar. En cambio, utilizando el intercambio asistido por microondas facilita y acelera el proceso de intercambio. Esto es debido a que el intercambio puede ser realizado aproximadamente en una hora, en este caso, no es necesaria atmosfera inerte, ya que es un proceso tan rápido que el carbonato atmosférico no llega a afectar en el intercambio. Como se puede observar en las figuras, dicho intercambio nos proporcionan materiales idénticos y perfectamente útiles para la encapsulación de compuestos quirales, de una forma más rápida y a un menor coste.

Referencias

1. H. Pellissier, *Chem. Rev.* 113 (2013) 442.
2. M. Heitbaum, F. Glorius, I. Escher, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 4732.
3. C. Jiménez-Sanchidrián, J. R. Ruiz, *Appl. Catal. A: General* 469 (2014) 367.
4. C. Jiménez-Sanchidrián, J. M. Hidalgo, J. R. Ruiz, *Appl. Catal. A: Gen.* 303 (2006) 23-28.

Los autores agradecen las ayudas concedidas por el Ministerio de Educación y ciencia (Proyecto MAT2013-44463-R), Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía (grupo FQM-346), Fondos Feder y al IUIQFN.

Estudio de la adsorción de nitratos en LDHs calcinadas mediante espectroscopia

Raman

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

Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Edificio Marie Curie, Campus de Rabanales, Carretera Nacional IV-A, km 396, 14071 Córdoba (España).

q92cohid@uco.es

1. Introducción

Desde hace varias décadas está teniendo lugar un aumento incesante de las concentraciones de nitrato en las aguas superficiales y sobre todo en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas de muchos países [1]. La principal causa de este aumento tiene que ver con las prácticas agrícolas. La capacidad contaminante del anión nitrato se relaciona con su contribución a la eutrofización. Cuando el nitrato se encuentra a concentraciones relativamente elevadas en aguas destinadas a consumo humano presenta riesgo para la salud de los consumidores. Aunque el nitrato por sí mismo posee una toxicidad baja, puede ser reducido hasta nitrito, el cual puede reaccionar con aminas secundarias o terciarias y conducir finalmente a la formación de nitrosaminas, compuestos altamente cancerígenos.

En la actualidad existen diferentes tecnologías basadas tanto en procesos físicos como químicos o biológicos, para eliminar los nitratos de aguas cuyo destino sea el consumo humano. En muchos casos estos tratamientos son caros y en ocasiones se recurre a su dilución con aguas de mejor calidad, si bien esta opción no siempre se encuentra disponible. De todos estos procesos, uno de los más empleados en la actualidad para purificar disoluciones acuosas, no solo conteniendo nitratos, sino también otros aniones o cationes contaminantes es la adsorción. Englobado en esta técnica está el uso de hidróxidos dobles laminares (LDHs) o de los óxidos mixtos obtenidos por calcinación de los mismos para la adsorción de aniones contaminantes, como pueden ser el nitrato, fosfato, aniones radiactivos, halogenuros o cianuro, entre otros.

2. Experimental

Los hidróxidos dobles laminares (LDH) utilizados se prepararon a partir de soluciones de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en relaciones Mg(II)/Al(III) de 2, 3 y 4, utilizando un método de coprecipitación descrito anteriormente [2]. Estos materiales fueron denominados LDH-2, LDH-3 y LDH-4, respectivamente. Los sólidos fueron calcinados a 450 °C en aire durante 8 h, con un gradiente térmico de 1 °C/min. Estos materiales fueron denominados LDH-2-450, LDH-3-450 y LDH-4-450, respectivamente.

Los experimentos de adsorción se realizaron empleando disoluciones de nitrato potásico al pH proporcionado por la disolución y a cuatro temperaturas diferentes (22, 50, 70 y 90 °C). Para ello, en un matraz de reflujo se introdujo una disolución de 100 ppm de nitrato potásico en agua descarbonata y desionizada a la temperatura deseada. Al matraz se añadieron 200 mg del óxido mixto. A intervalos regulares de tiempo se fueron tomando muestras de la disolución para la cuantificación del nitrato adsorbido. Esta cuantificación se ha realizado por espectroscopia Raman.

3. Resultados y discusión

Todas los LDHs exhibieron los típicos patrones XRD de la estructura de hidrotalcita, con picos intensos, agudos y simétricos para los planos (003), (006), (110) y (113), así como picos amplios y simétricos para los planos (009), (015) y (016), todos ellos típicos de minerales arcillosos en posesión de una estructura

estratificada (Fig. 1). Los patrones de XRD para los óxidos mixtos de MgAl obtenidos por descomposición del LDH a 450 ° C se muestran en la Figura 2 [3].

El estudio de la adsorción del anión nitrato disuelto en agua empleando los óxidos mixtos obtenidos por calcinación de los LDHs sintetizados se ha realizado en diferentes condiciones experimentales, con el objetivo de optimizarlas. En primer lugar se ha realizado un estudio para ver la influencia de la temperatura en dicho proceso. La evolución de la concentración de nitrato se ha seguido a través de los espectros Raman realizados sobre alícuotas tomadas de la disolución acuosa que contenía dichos aniones. Para ello se ha monitorizado la señal de la vibración de tensión del enlace N-O, que en el espectro Raman aparece a 1051 cm⁻¹. En la figura 3 se muestra la evolución de esta señal con el tiempo para el caso de la adsorción del ión nitrato sobre el sólido LDH-2-450 a una temperatura de 50 °C.

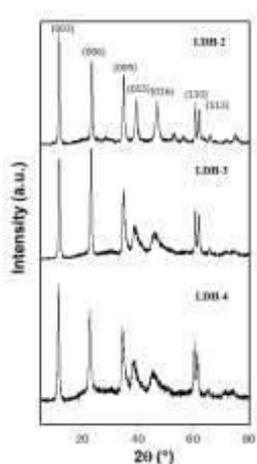


Figura 1. XRD de los LDHs

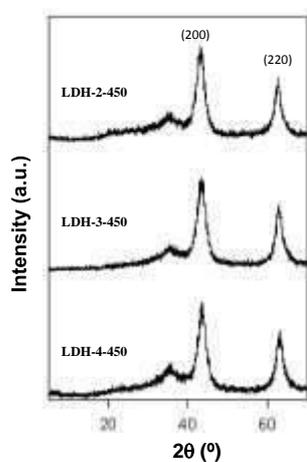


Figura 2. XRD de los LDHs calcinados

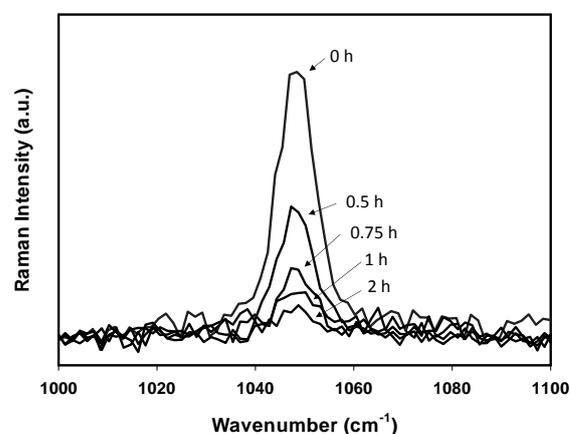


Figura 3. Estudio de adsorción del Nitrato

4. Conclusiones

La calcinación de hidróxidos dobles laminares a base de magnesio y aluminio proporciona unos óxidos mixtos con unas propiedades excelentes de adsorción del ion nitrato contenido en disoluciones acuosas. El seguimiento de esta adsorción se ha realizado por espectroscopia Raman. Esta técnica supone un medio efectivo, exacto y muy rápido para monitorizar y cuantificar la adsorción de este ion sobre los sólidos a base de óxidos mixtos [4]. Por otra parte, la calcinación del sólido después de ser adsorbido el nitrato, permite la obtención de nuevo del óxido mixto que podría ser utilizado en otro proceso de adsorción, es decir, que el sólido es reutilizable.

Referencias

1. B. T. Nolan, B. C. Ruddy, K. J. Hitt, D. R. Heisel. *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 2229-2236.
2. R. Llamas, C. Jiménez-Sanchidrián, J. R. Ruiz. *Tetrahedron* 63 (2007) 1435-1439.
3. M. A. Aramendia, V. Borau, C. Jiménez, J. M. Marinas, J. R. Ruiz, F. J. Urbano. *Appl. Catal. A: Gen.* 255 (2003) 301-308.
4. D. Cosano, C. Esquinas, C. Jiménez-Sanchidrián, J. R. Ruiz. *Appl. Surf. Sci.* 364 (2016) 428-433.

Los autores agradecen las ayudas concedidas por el Ministerio de Educación y ciencia (Proyecto MAT2013-44463-R), Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía (grupo FQM-346), Fondos Feder y al IUIQFN.

Nitrogenated derivatives of syringaldehyde and vanillin. Chemical synthesis and application as mediators in laccase-catalyzed oxidations

Jesús Albarrán-Velo,^a María López-Iglesias,^a Iván Lavandera,^{a,*} Vicente Gotor-Fernández,^a
Vicente Gotor^a

^a *Organic and Inorganic Chemistry Department, Biotechnology Institute of Asturias (IUBA), University of Oviedo, Oviedo, Spain*

*Corresponding author: lavanderaivan@uniovi.es

1. Introduction

Laccases (EC 1.10.3.2) are multi-copper oxidative enzymes that consume molecular oxygen as electron acceptor during the oxidation of a substrate. Then, water is produced as the only by-product, which makes these biotransformations interesting and suitable synthetic tools working under mild reaction conditions.¹ Despite these enzymes present an appropriate redox potential to oxidize phenolic compounds, they cannot catalyze the corresponding transformation in other types of substrates such as aliphatic alcohols, so the use of laccase-mediator systems (LMS) employing a chemical co-oxidant such as TEMPO or ABTS, is necessary to allow their oxidation.²

Herein, we will show the chemical modification of vanillin and syringaldehyde derivatives, which will be evaluated as suitable substrates in laccase-catalyzed processes (Figure 1a), taking advantage of the mild oxidative conditions and the lack of cofactor associated to these transformations. Overall, the synthetic strategies will provide novel low-cost mediator systems which will be applied in the oxidation of lignin model compounds.³

2. Experimental

General experimental procedure for the laccase-catalyzed oxidation of veratryl alcohol in the presence of a new mediator

The new mediator (8 mM) was placed in a test tube. Then, buffer (2 mL) saturated with O₂ prior to the experiment (pH 4.7: acetate buffer 100 mM; pH 5-6: citric buffer 50 mM; pH 7: phosphate buffer 100 mM) and veratryl alcohol (0.9 μL, 0.006 mmol, 3 mM) were added. After stirring, the laccase from *Trametes versicolor* (10 mg, 0.5 U/mg) or *Myceliophthora thermophila* (10 μL, 1 U/mg) was added, and the mixture was stirred at 30 or 50 °C during 24-72 h. The reaction was acidified with aqueous HCl 2 N (4 drops) and extracted with EtOAc (2 x 1 mL). The organic layers were combined, dried with Na₂SO₄, and the reaction crude was analyzed by GC to determine the conversion values.

3. Results and discussion

Syringaldehyde and vanillin were selected as starting material for further modifications due to the presence of these compounds in high quantities when degrading lignin. Anticipating the importance of both the methoxy and the hydroxyl groups in the interaction substrate-laccase, we decided to include also 3,4-dihydroxybenzaldehyde, which was synthesized starting from vanillin *via* demethylation. Then, a collection of nitrogenated substituents such as oxime, hydrazone, semicarbazone, triazole or tetrazole was

introduced in the aldehyde function (Figure 1b). The rationale for the synthesis of the proposed compounds was based on the possibility of stabilizing the oxidized radical intermediates by electron delocalization.

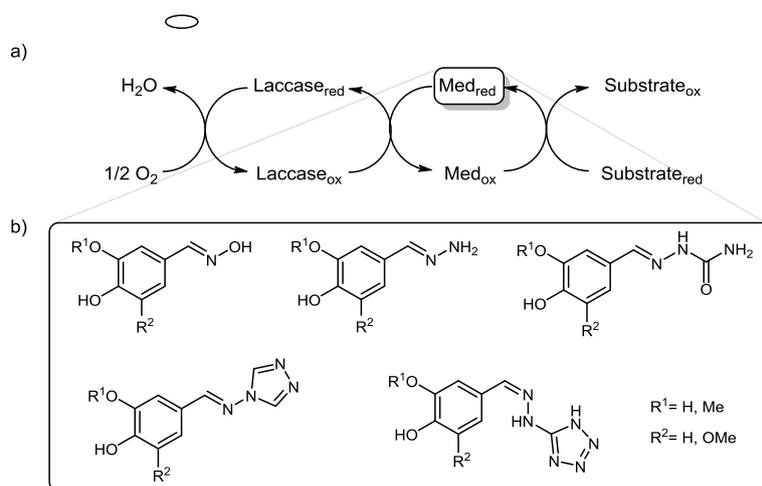


Figure 1. a) General representation of a laccase-mediator system. b) Synthesized nitrogenated mediators derived from syringaldehyde and vanillin.

After checking that these derivatives could act as substrates for two different commercial laccases, i.e. laccases from *Trametes versicolor* and from *Myceliophthora thermophila*, they were studied as possible mediators to oxidize two different lignin-model compounds, veratryl alcohol and adlerol. After optimizing several reaction parameters such as temperature, buffer pH, organic co-solvent addition, and substrate and mediator concentration, interesting activities were observed for some of these synthesized compounds, improving the results obtained for their natural derivatives (vanillin and syringaldehyde).

4. Conclusions

The chemical modification of some lignin-type monomers have been carried out through easy methodologies toward the synthesis of several families of nitrogenated compounds. The application of these derivatives as natural laccase mediator systems has been investigated employing commercial laccases. Veratryl alcohol was transformed into veratraldehyde in good conversions up to 70%, and the substrate concentration could be increased up to 10 mM still observing acceptable enzymatic activities. Moderate conversions were obtained in the oxidation of the lignin model dimer adlerol, but these results are a good starting point for future studies in the enzymatic modification of lignin surfaces.

References

1. M.D. Cannatelli, A.J. Ragauskas, *Chem. Rec.* 17 (2017) 122-140.
2. a) M. Mogharabi, M.A. Faramarzi, *Adv. Synth. Catal.* 356 (2014) 897-927. b) L. Martínez-Montero, V. Gotor, V. Gotor-Fernández, I. Lavandera, *Green Chem.* 19 (2017) 474-480.
3. J. Albarrán-Velo, M. López-Iglesias, V. Gotor, I. Lavandera, V. Gotor-Fernández, submitted for publication.

Hidrodechloración catalítica del ácido 2,4-diclorofenoxiacético sobre nanopartículas metálicas de Pd soportadas en nanofibras de carbón

A. Esteban-Arranz^a, E. Castillejos-López^a, B. Bachiller-Baeza^b, A. Guerrero-Ruiz^{a*}

^a Departamento de Química Inorgánica y Técnica, Facultad de Ciencias, UNED, Madrid, España.

^b Instituto de Catálisis y Petrol., CSIC, Madrid, Spain.

*aguerrero@ccia.uned.es

1. Introducción

En los últimos años, la preocupación que existe a nivel internacional por la contaminación del medio acuático se ha ido incrementando de forma notable. Un caso particular es la presencia de pesticidas, cuyo uso masivo supone un peligro para la salud humana en todos los países. Fiel reflejo de la preocupación existente, es el desarrollo de una amplia legislación basada en múltiples estudios científicos que destacan las alteraciones hormonales que se producen en las diferentes especies de la naturaleza. Se han desarrollado diferentes procesos para la eliminación de contaminantes en fase acuosa, donde cabe destacar los procesos de oxidación avanzada (1) y los de hidrodechloración catalítica (2). Entre los distintos materiales utilizados para la eliminación de contaminantes en fase acuosa destacan los nanomateriales de carbono debido a sus inmejorables propiedades como: carácter inerte, resistencia a los medios ácidos/básicos y sobre todo a sus altas capacidades de adsorción. En esta comunicación se usaron nanofibras de carbón como soportes de nanopartículas de Paladio (PdNPs). Además se probaron sus propiedades catalíticas para eliminar el ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) mediante un procedimiento en dos etapas: pre-concentración del contaminante adsorbiéndolo en el soporte y degradación mediante hidrodechloración catalítica e las PdNPs.

2. Experimental

En este estudio se utilizaron dos tipos de nanofibras de carbono comerciales: Pyrograph III PR24-PS (PS, SBET = 36 m²/g) y PR24-HHT (HHT, SBET = 32 m²/g) con diferente grado de grafitización. Las nanofibras HHT fueron sintetizadas a 3000 °C dando lugar a una estructura más grafitizada que las nanofibras PS, tratadas pirolíticamente a 1100 °C. Los catalizadores se prepararon con un contenido en Pd del 1%, mediante el método de impregnación húmeda, disolviendo el precursor (Pd(NO₃)₂) en acetona. Las muestras se sonicaron durante 150 minutos y finalmente se agitaron 17 horas. Los catalizadores obtenidos se denotaron como PdHHT y PdPS.

Para llevar a cabo los ensayos de reacción se usaron 40 mg de catalizador, que fueron previamente reducidos con hidrobórulo de sodio en una suspensión acuosa. Seguidamente se filtran y se incorporan en 50 ml de agua, con una concentración de 2,4-D de 50 mg/l. El proceso se inició con la fase de pre-concentración del 2,4-D y una vez alcanzado el equilibrio se procedió a introducir una corriente de hidrógeno gas (50 cm³/min), dando comienzo a la fase de descomposición catalizada por las PdNPs. Para el seguimiento de la reacción (realizada a temperatura ambiente y presión atmosférica) del 2,4-D se ha utilizado un cromatógrafo de líquidos de alta presión con un detector de masas cuadrupolar acoplado (HPLC-MS) y una columna C18 ZORBAX-RP para separar los subproductos. La caracterización de los materiales se ha

realizado mediante: i) determinación de las isothermas de adsorción de N₂ (BET), análisis termogravimétricos (TGA), difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

3- Resultados y discusión

En la Figura 1 se presentan las micrografías y los histogramas del tamaño de partículas de los catalizadores observándose que las PdNPs tienen una distribución más homogénea cuando están soportadas en las fibras HHT. En ambos casos se encontró que el tamaño de partícula de Pd era entre 2-4 nm.

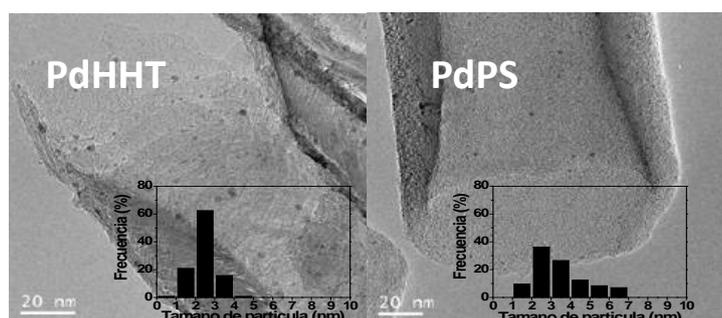


Figura 1. Imágenes de TEM y distribución de tamaños de las partículas de Pd.

Unos ejemplos de los resultados catalíticos se presentan en la Figura 2. Cabe destacar que el catalizador PdHHT muestra mayor capacidad de pre-concentración del contaminante en su superficie, y así mismo una mayor velocidad de reacción de hidrodechloración del 2,4-D, al compararlo con el PdPS. Por tanto, estos resultados parecen indicar un efecto claro en la reacción de la naturaleza del soporte. En principio las diferencias entre los soportes HHT y PS se deben relacionar con el diferente grado de grafitización, lo que como se observa en la Figura 1 provoca que las PdNPs se sitúen alineadas en los bordes externos grafiticos.

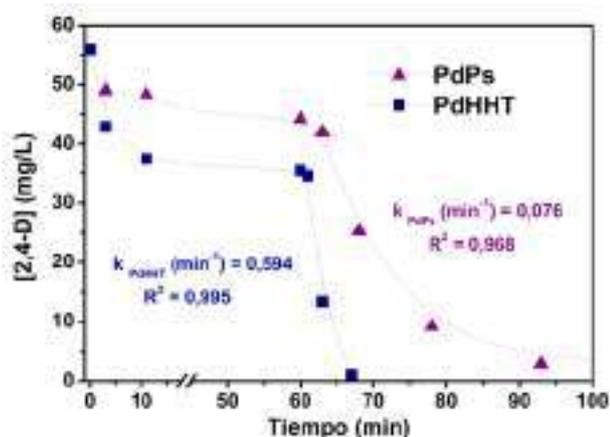


Figura 2. Variación de la concentración de 2,4-D con el tiempo en reacción.

Otro efecto inducido por el soporte es que se modifican los productos de reacción, siendo la selectividad hacia ácido fenoxiacético (hidrodechloración completa) del 74% en el caso de PdHHT, mientras que con PdPS solo se llega al 40 %.

4. Conclusiones

Los catalizadores estudiados son prometedores para la hidrodechloración catalítica del 2,4-D, trabajando además en condiciones muy suaves de reacción. Las características de estos soportes influyen claramente tanto en las actividades como en las selectividades de esta reacción.

Referencias

1. A. Georgi, M. Velasco, K. Crincoli, K. Mackenzie, F. D. Kopinke, Environ. Sci. Technol. 50 (2016) 5882-5891.
2. S. Ordoñez, E. Díaz, R. F. Bueres, E. Asedegbega-Nieto, H. Sastre, J. Catal. 272 (2010) 158-168.

Oxidación selectiva de amoníaco sobre Ag-zeolita Y: estudio de la especiación de la plata.

Joaquín Martínez-Ortigosa,^a Irene López-Hernández,^a Jesús Mengual Cuquerella,^b Teresa Blasco,^a

A. Eduardo Palomares^{a,*} y Fernando Rey^a

^aInstituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, España.

^bInstituto Universitario de Ingeniería del Agua y Medio Ambiente - UPV, Valencia, España.

*Autor principal: apalomar@iqn.upv.es

1. Introducción

Las emisiones de amoníaco constituyen un grave problema de contaminación atmosférica relacionado con ciertos procesos como la producción de amoníaco, las plantas de gasificación de biomasa y las emisiones residuales de los sistemas de NH₃-SCR.¹ La oxidación catalítica selectiva de amoníaco (NH₃-SCO) es una de las mejores técnicas disponibles para el control de este contaminante y el uso de catalizadores de plata para esta reacción, ha sido estudiado por diferentes autores presentando resultados prometedores.^{2,3} En estos trabajos se observa que el estado de oxidación de la plata y el tipo de especies presentes tiene un papel importante en la reacción,⁴ afectando tanto a su actividad como a su selectividad.

Este trabajo tiene como objetivo estudiar la oxidación selectiva de amoníaco con zeolitas Ag-Y y determinar cómo influye la especiación de la plata en la actividad catalítica. Asimismo, se estudiará el efecto de la presencia de otros cationes en la estructura zeolítica sobre la estabilidad de las diferentes especies de plata.

2. Experimental

Las zeolitas utilizadas para la preparación de los catalizadores fueron dos zeolitas comerciales tipo faujasita, con una relación Si/Al de 2.5, proporcionadas por *zeolyst*. La diferencia entre ellas radica en los cationes de intercambio, siendo en un caso cationes Na⁺ y en otro cationes NH₄⁺. Se incorporó plata a las mismas mediante un proceso de intercambio iónico en fase líquida. Tras el intercambio, la relación Ag/Al en ambos catalizadores fue de 0.6, estando el resto de carga compensado por cationes Na⁺ o NH₄⁺, según el origen de la zeolita. Los catalizadores fueron tratados con una corriente de H₂ a 400°C durante 3h. Tras este tratamiento, en la zeolita amónica, los cationes NH₄⁺ descomponen, quedando las cargas compensadas por H⁺ y obteniendo así los catalizadores AgNaY_H₂ y AgHY_H₂. Los materiales preparados fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-vis).

La reacción de NH₃-SCO fue llevada a cabo a presión atmosférica en un reactor de cuarzo de lecho fijo. Las concentraciones de NH₃, N₂O y NO fueron monitorizadas de forma continua utilizando tres detectores conectados en serie. La composición de la mezcla de gases utilizada fue de 500 ppm de NH₃, 7% de O₂ y el resto N₂. En la reacción se utilizaron 220 mg de catalizador lo que, considerando el caudal de gases usado, supone una velocidad espacial de 220.000 mL·h⁻¹·g⁻¹.

3. Resultados y discusión

La Figura 1 muestra los difractogramas de los catalizadores AgHY y AgNaY antes y después de ser sometidos a la etapa de reducción. Los resultados indican que la estructura zeolítica es estable en el proceso de intercambio con plata y en el tratamiento térmico con H₂. Sin embargo, las especies de plata se modifican tras el tratamiento con H₂, observándose la aparición de nuevos picos de difracción atribuidos a Ag⁰.

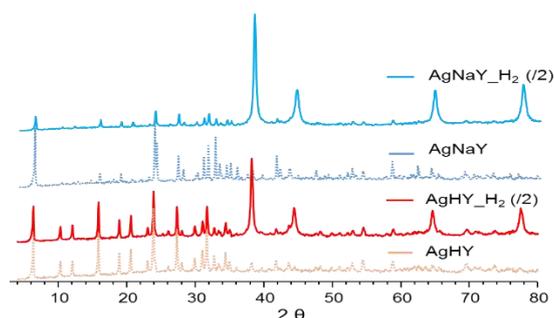


Figura 1. Difractogramas de los catalizadores preparados.

La caracterización por UV-Vis antes y después de someter los catalizadores al tratamiento con H₂, revela también un cambio significativo en las especies de plata presentes en las zeolitas. En los catalizadores que no han sido sometidos a reducción previa, existe una banda atribuida a Ag⁺, mientras que para las muestras reducidas se observan dos bandas predominantes, la primera a 250-300 nm asociada a pequeñas aglomeraciones de plata y la segunda en que se extiende desde los 350 hasta los 450 nm atribuida a Ag⁰.⁵ Además, se observa que la proporción relativa de las especies varía según estén presentes o no cationes de sodio en la estructura zeolítica.

En la Figura 2, se muestran los resultados obtenidos en la reacción de NH₃-SCO con los catalizadores AgNaY y AgHY reducidos previamente y se compara su actividad con la oxidación térmica. Se observa claramente que la presencia del catalizador permite que la oxidación del amoníaco tenga lugar a temperaturas más bajas. Además se comprueba que existe una gran diferencia de actividad entre los dos catalizadores que contienen la misma cantidad de plata. Este diferente comportamiento sólo puede atribuirse a que las especies de Ag⁰ en el catalizador que contiene Na⁺ son diferentes a las del catalizador con H⁺ siendo las primeras mucho más activas.

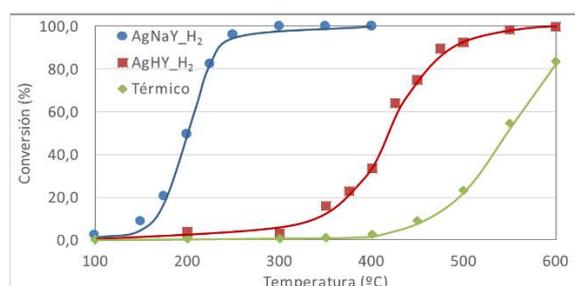


Figura 2. Evolución de la conversión de NH₃ con la temperatura.

4. Conclusiones

De este estudio se puede concluir que los catalizadores de Ag-Y reducidos son activos para la oxidación catalítica del amoníaco. Sin embargo se observa que la actividad del catalizador se ve influenciada por la presencia de cationes alcalinos, lo que indica que la interacción del Na⁺ con la Ag⁺ o con la zeolita genera distintas especies de plata con diferente actividad catalítica.

Referencias

1. S. Shrestha, M.P. Harold, K. Kamasamudram, A. Yezerets, *Top. Catal.*, 56 (2013) 182-186
2. Z. Qu, H. Wang, S. Wang, H. Cheng, Y. Qin, Z. Wang, *Appl. Surf. Sci.*, 316 (2014) 373-379
3. K. Góra-Marek, K.A. Tarach, Z. Piwowarska, M. Laniecki, L. Chmielarz, *Catal. Sci. Technol.*, 6 (2016) 1651-1660
4. S. Fogel, D.E. Doronkin, P. Gabrielson, S. Dahl, *Appl. Catal., B: Environ.*, 125 (2012) 457-464
5. F. Schuricht, W. Reschetilowski, *Microporous and Mesoporous Materials*, 164 (2012) 135-144

Catalizador Au/TiO₂. Alta actividad y estabilidad en la reacción de oxidación de CO**R. Arreola-Sánchez,^{a, b, *} V.M. Rentería-Tapia,^a J. Quesada,^b L. Faba,^b E. Díaz,^b S. Ordóñez^b**^a *Universidad de Guadalajara, Departamento de Físico Matemáticas, 46600-Ameca, México.*^b *Universidad de Oviedo, Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, 33006- Oviedo, España.***Autor principal: ricardo.arreola@alumno.udg.mx***1. Introducción**

Actualmente se sabe que el oro es activo catalíticamente cuando es dispersado en forma de pequeñas partículas (<5nm) sobre un óxido metálico [1-3]. Las dimensiones de dichas partículas dependen del método de preparación (tiempo de contacto, pH, temperatura), tratamiento térmico usado para la reducción de Au³⁺ a Au⁰ y de la interacción entre las partículas y el soporte [4, 5]. Aunque se ha observado que estas partículas son activas en muchas reacciones de importancia tanto industrial como ambiental, hasta ahora tienen muy pocas aplicaciones comerciales principalmente por su rápida desactivación. La actividad catalítica de los catalizadores de oro para la oxidación de CO disminuye por la formación de carbonatos adsorbidos en los sitios activos del catalizador [6, 7], la desactivación producida de esta forma es reversible, y después de calentar el catalizador, la actividad es restaurada. Por otro lado, si la interacción entre el soporte y las partículas es débil, durante la reacción catalítica, las partículas se mueven sobre la superficie del soporte, formándose partículas más grandes y perdiendo su actividad catalítica, dando lugar a una desactivación irreversible (sinterización de partículas). En diferentes trabajos se ha observado que el soporte juega un papel importante en la estabilización de las partículas de oro [8, 9], las cuales deben permanecer en un rango de 1-3nm. Una forma de superar el proceso de desactivación es mediante la producción de vacancias de oxígeno en la superficie de las partículas soportadas [10, 11]. Esas vacancias de oxígeno generan defectos cristalinos que trabajan como centros de anclaje para las partículas de oro. Se han realizado muchos estudios en relación a la estabilización de las nanopartículas soportadas y estos sugieren la precipitación de cationes en la superficie para generar defectos y resolver el problema de la estabilidad [12].

2. Experimental

Se impregnó un soporte comercial de TiO₂ DP25 (Aldrich, 57.89 m²/g, 75% anatasa, 25% rutilo) utilizando el método de precipitación de cationes con isopropóxido de titanio. Se disolvieron 3.0 gramos de DP25 en 100 mL de agua desionizada, se agitó durante 1 hora a temperatura de 60 °C (hasta lograr que la solución sea completamente homogénea). Se agregó gota a gota 6 mL de isopropóxido de titanio en las mismas condiciones de temperatura y agitación durante 8 horas. Se seca en una mufla por 24 horas a 100 °C. Se agregó 0.2 gramos del soporte TiO₂ P25 en una solución formada por 3 mL del precursor de oro (HAuCl₄). Se agitó durante 4 horas a una temperatura de 80 °C. El catalizador obtenido es secado a 100 °C por 24 horas y almacenado en condiciones normales de presión y temperatura.

3. Resultados y discusión

La creación de una vacante de oxígeno genera un exceso de carga negativa en el óxido, dado que, para mantener la electroneutralidad del mismo, un par de electrones permanece en la vacante. Estos sitios de alta densidad pueden actuar como centros de Nucleación de nanopartículas de oro. Se puede de esta forma estabilizar nanopartículas, evitando su sinterización, y permitiendo la síntesis de catalizadores con fase activa altamente dispersa y muy estables tanto térmica como químicamente. Por tanto, óxidos metálicos con alta concentración de vacantes de oxígeno dan lugar a catalizadores con menores tamaño de partícula, y por tanto, mucho más reactivos. El catalizador Au/TiO₂ es altamente estable con conversiones del 17% de CO a CO₂ a los -15 °C, alcanzando el 100% de conversión a los 70°C (Figura 1).

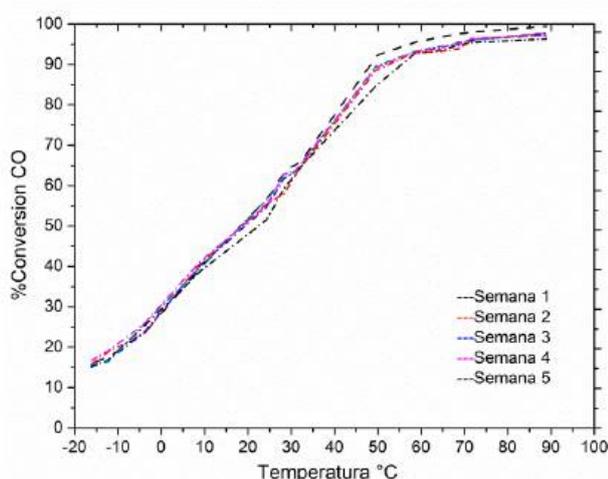


Figura 1. Actividad catalítica Au/P25

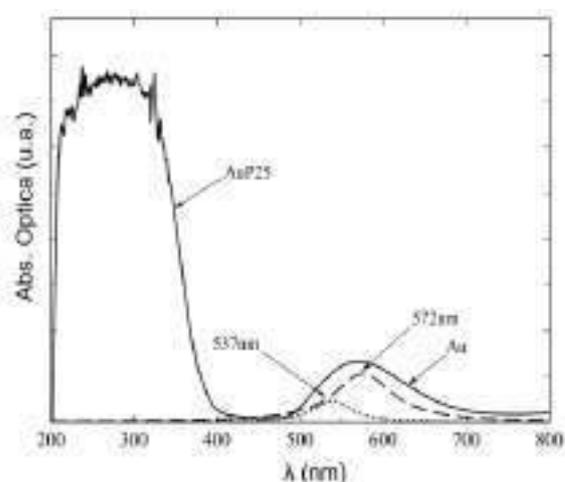


Figura 2. Plasmón de superficie, catalizador AuP25.

4. Conclusiones

Las vacantes de oxígeno actúan como centros de activación del O₂, son centros de adsorción de reactivos, y facilitan la transferencia de oxígeno del soporte a la fase metálica. Además, sirven como centros de anclaje de nanopartículas, permitiendo obtener catalizadores soportados con más dispersión de la fase activa y más actividad.

Referencias

1. Bond, G. C. Catal. Today. (2002) 72-75.
2. M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada. Chem Lett. 2 (1987) 405-408.
3. R. Cuenya. Thin Solid Films. (2010) 518, 3127.
4. Bokimi, X. Zanella, R. Morales, A. Maturano, V. Angeles C. J. Phys Chem. C. (2011) 111, 5856.
5. Bokimi, X. Zanella, R. Morales, A. J. Phys. Chem. C. (2007) 111, 15210.
6. McPherson, J. Anderson, J. Scurrrell, M. Gold Bull. (2010) 43, 334.
7. Hao, Y. Milhaylov, M. Ivanova, E. Hadjivanov, K. J. Catal. A. (2004) 213, 235.
8. Konova, P. Naydenov, A. Venkov, C. Mehandjiev, D. Andreeva, D. J. Mol. Catal. A. (2004) 213, 235.
9. Kolmakov, A. Goodman, D. W. Catal. Lett. (2000) 70, 93.
10. Diebold, U. Anderson, F. Vanderbilt, D. Phys. Rev. Lett. (1996) 77, 1322.
11. Maciejewski, M. Fabrizioli, P. Grunwaldt, J. Becker, O. Phys. Chem. Chem. Phys. (2001) 3, 3846.
12. A.B. Autor, C.D. Autor, E.F. Autor, Top. Catal. 57 (2014) 1234-5678.

Tratamiento de aguas con nitratos mediante reducción catalítica fotoasistida con Ilmenita

Patricia García-Muñoz,^{a*} Gema Pliego,^a Juan A Zazo,^a José A Casas^a

^a Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España

*patricia.garciam@uam.es

1. Introducción

En la actualidad, la contaminación por nitratos se ha convertido en un problema generalizado y creciente que afecta tanto a la calidad de las aguas superficiales como a las subterráneas. Los tratamientos empleados hasta la fecha, entre los que destacan los físico-químicos como la adsorción y los biológicos, no resuelven el problema en sí sino que requieren de etapas adicionales en el proceso¹. La foto-reducción catalítica hacia N₂ es una alternativa que ha despertado un gran interés en los últimos años. A través de este procedimiento los nitratos se pueden eliminar del medio utilizando un agente reductor y un catalizador. El mecanismo más ampliamente aceptado plantea la reducción de nitratos a través de varias etapas en serie en las que aparecen los intermedios de reacción nitritos y los productos N₂ o NH₄⁺. Sin embargo, los estudios realizados hasta la fecha, que emplean como fotocatalizador el TiO₂, han mostrado una elevada selectividad hacia amonio². El objetivo del trabajo es analizar la eficacia de la Ilmenita (FeTiO₃) como catalizador para este proceso, donde se ha utilizado ácido oxálico como agente reductor, y comparar los resultados alcanzados con los de uno de los fotocatalizadores más estudiados, el TiO₂ comercial (P25 Degussa-Evonik).

2. Experimental

Los ensayos se han realizado en un foto-reactor de inmersión con lámpara de Hg de media presión (150 W). Las reacciones se llevaron a cabo a pH ácido, en completa ausencia de oxígeno y bajo una irradiancia de 30 W·m⁻² de ultravioleta. La concentración seleccionada para ambos catalizadores fue 1 g·L⁻¹ y la de ácido oxálico la estequiométrica para la reducción de 50 mg·L⁻¹ de nitrato. El volumen de reacción fue 0,7 L. Las concentraciones de NO₃⁻, NO₂⁻ y NH₄⁺ fueron seguidas mediante cromatografía iónica.

3. Resultados y discusión

El proceso de foto-reducción de nitratos empleando ácido oxálico es efectivo con ambos catalizadores. La Figura 1 muestra la evolución de las especies nitrogenadas y la conversión de ácido oxálico con el tiempo para los dos catalizadores empleados. La foto-reducción de nitratos hacia otras especies nitrogenadas coincidió con el consumo del agente reductor, el ácido oxálico. La reacción en la que se empleó ilmenita (Fig. 1A) dio lugar a una completa eliminación de NO₃⁻ en 330 min., con una elevada selectividad a N₂ (≈85%) y una baja a NO₂⁻ y NH₄⁺ (10 y 5%). Sin embargo, en presencia de TiO₂, se obtuvo sólo un 65 % de eliminación de nitratos a consumo total de ácido oxálico. En este caso, la selectividad obtenida hacia NH₄⁺ fue de ≈50 %, (Fig.1B). El hierro estructural presente en la Ilmenita podría justificar la diferencia en la actividad obtenida con ambos fotocatalizadores. Por un lado, el complejo superficial formado por la interacción del oxalato con el hierro se rompe por efecto de la luz y promueve la cesión de electrones al catalizador como consecuencia de la oxidación del oxalato a CO₂. Estos electrones darían lugar a la reducción de las especies adsorbidas

sobre el catalizador. Además, la presencia de hierro sobre materiales basados en TiO_2 modifica la estructura de bandas del semiconductor³, las cuales podrían condicionar la selectividad del proceso.

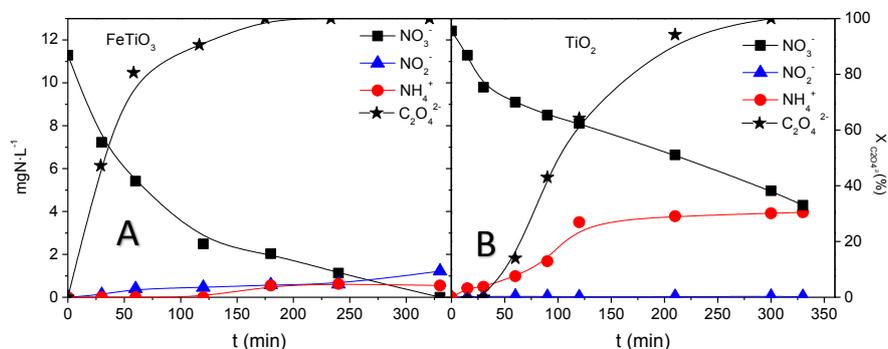


Figura 1. Evolución de especies nitrogenadas detectadas y ácido oxálico con el tiempo en presencia de FeTiO_3 (A) y de TiO_2 (B).

Los principales mecanismos de reacción que aparecen en la bibliografía están relacionados con la reducción directa del nitrato a través de los electrones fotogenerados en el catalizador y con una reducción indirecta asociada al H_2 formado en el proceso. Mientras que la reducción directa aparece en los dos catalizadores (asociada a la formación de nitritos), la formación de H_2 sólo se encontraría favorecida en el caso de TiO_2 , dados los valores de sus bandas de valencia y de conducción (Figura 2). El amonio formado en presencia de TiO_2 se asociaría a la reacción de las especies nitrogenadas con el H_2 producido.

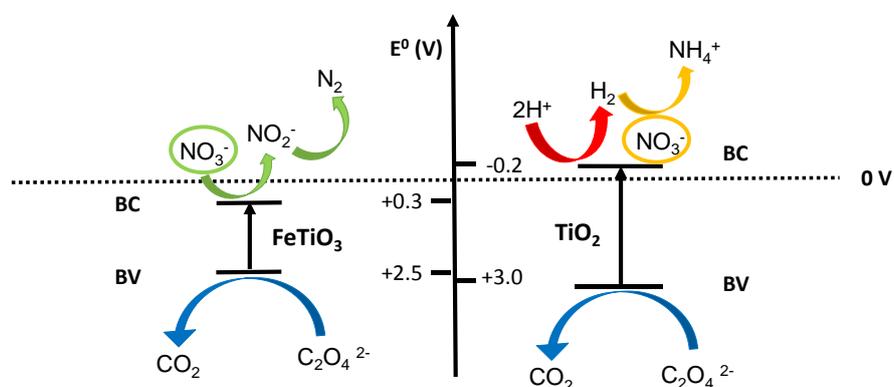


Figura 2. Posición de bandas de los semiconductores y posibles reacciones.

4. Conclusiones

La foto-reducción de nitratos empleando Ilmenita como catalizador en ausencia de oxígeno, da lugar a una completa eliminación de nitratos en 330 min, con una elevada selectividad a N_2 (~85%). La presencia de hierro en su estructura disminuye el band gap y favorece el movimiento de electrones desde la banda de valencia por la oxidación del agente reductor, tras la ruptura de su enlace con Fe por efecto de la luz.

Referencias

1. University of California, Drinking water treatment for nitrate removal, Report:6 (2012)
2. O. Soares, M. Pereira, J. Orfao, J. Faria, C. Silva, Chem. Eng. Jour.,251 (2014), 123-130
3. E. Thimsen, S. Biswas, C. Lo, C. Biswas, J. Phys. Chem. C 113 (2009), 2014–2021

Estabilidad hidrotérmica de catalizadores (Ce-)Pt-Ba/Al₂O₃ en sistemas combinados NSR-SCR con Cu/CHA

Unai De La Torre, Beñat Pereda Ayo, Juan R. González Velasco*

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco UPV/EHU, Barrio Sarriena, s/n, 48940-Leioa, Bizkaia, España

**juanra.gonzalezvelasco@ehu.es*

1. Introducción

El acoplamiento del almacenamiento y reducción de NO_x (NSR, NO_x Storage and Reduction) con la reducción catalítica selectiva (SCR, Selective Catalytic Reduction) es una tecnología híbrida prometedora para el control de emisiones de NO_x en automóviles con motores diésel y de mezcla pobre. En la tecnología NSR unas adecuadas condiciones de operación de los periodos de almacenamiento y reducción de NO_x permite orientar la selectividad a N₂ y/o NH₃.¹ En la tecnología híbrida NSR-SCR, el NH₃ emitido durante el periodo rico tras catalizador NSR (trampa de NO_x) se almacena en el catalizador SCR posterior y se convierte en N₂ durante el siguiente periodo pobre, mediante la reacción NH₃-SCR con NO/NO₂ remanentes del catalizador NSR. Para esta aplicación, es exigible una gran resistencia hidrotérmica de los catalizadores utilizados. En este trabajo, se investiga la resistencia hidrotérmica del sistema NSR-SCR combinado con catalizadores monolíticos estructurados, tanto frescos como envejecidos, bajo condiciones simuladas de la aplicación real.

2. Experimental

Se ha preparado un catalizador monolítico SCR de formulación Cu/chabazita recubriendo un monolito de cordierita con catalizador en polvo Cu/chabazita suministrado por el grupo ITQ de la Universidad de Valencia.² Por otro lado, para el catalizador NSR, se han preparado varios catalizadores monolíticos de formulación Pt-Ba/Al₂O₃ y Ce-Pt-Ba/Al₂O₃, de acuerdo con el procedimiento previamente publicado.³ Se caracterizaron todas las muestras en polvo preparadas mediante ICP-AES, adsorción-desorción N₂, XRD, técnicas de temperatura programada (H₂-TPR y NH₃-TPD) y XPS. Todos los catalizadores preparados fueron sometidos a un tratamiento de 16 horas de duración a 750 °C en una corriente del 5% de H₂O en Ar con el fin de analizar su resistencia hidrotérmica.

Los experimentos de almacenamiento y reducción se realizaron en un reactor vertical (o dos en serie para el sistema combinado NSR-SCR), en cuyo interior se colocan los monolitos. La temperatura se midió con un termopar a la entrada de cada monolito. El análisis de las corrientes puede realizarse independientemente a la entrada, entre monolitos y a la salida del sistema combinado. La operación alternaba largos periodos de almacenamiento (ciclo pobre, 150 s) seguidos de cortos periodos de reducción (20 s, ciclo rico). La composición del gas en el periodo pobre fue de 750 ppm NO y 6% O₂ usando Ar como gas de balance, mientras que durante el periodo rico el oxígeno se reemplazó por una corriente de 4% H₂, manteniendo los 750 ppm NO en la alimentación. Los gases se alimentan vía controladores másicos y el caudal total se mantuvo en 2.900 ml min⁻¹, lo que se corresponde con una velocidad espacial de 28.620 h⁻¹ para ambos monolitos. Los ensayos DeNO_x se realizaron variando la temperatura de reacción de 150 hasta 400 °C.

3. Resultados y discusión

La Figura 1 muestra la conversión de NO_x en sistemas NSR y NSR-SCR para distintas combinaciones en forma fresca (a) y envejecida (b), en función de la temperatura de reacción. Por un lado, la adición de ceria aumenta la actividad del catalizador NSR en todo el rango de temperatura, dada su habilidad para convertir nitritos a nitratos y promocionar así su adsorción en los centros de Ce,⁴ alcanzando valores de conversión de NO_x cercanos al 70% a 380 °C. Por otro lado, la doble configuración NSR-SCR mejoró ampliamente la conversión de NO_x, llegando a conversiones prácticamente completas a 220 °C, tanto en presencia como en ausencia de Ce en el catalizador NSR. Previamente demostrada la alta estabilidad hidrotérmica del catalizador Cu/chabazita,² se ha analizado la resistencia hidrotérmica de los catalizadores NSR y su actividad para ambas configuraciones (Figura 1b). La pérdida de actividad observada en ambos sistemas se hace más notoria en el caso de los catalizadores que contienen Ce, lo cual es debido a la notable degradación de las propiedades físico-químicas observada en la Tabla 1, especialmente en el caso de la dispersión de Pt y acidez.

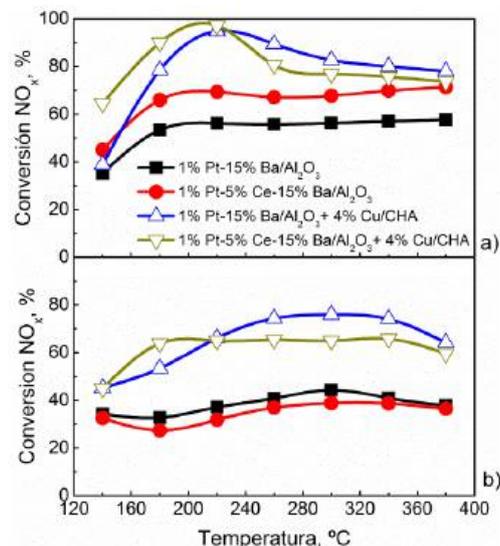


Figura 1. Conversión de NO_x para catalizadores a) frescos y b) envejecidos.

Tabla 1. Propiedades físico-químicas de los catalizadores granulados preparados

Catalizador	Área superf., m ² /g	Dispersión Pt, %	Vol. poro, mm ³ /g	Acidez, ml NH ₃
1%Pt-15%Ba/Al ₂ O ₃ Fresco	152	17,2	477	2,58
1%Pt-15%Ba/Al ₂ O ₃ Envejecido	136	5,20	459	1,85
5%Ce-1%Pt-15%Ba/Al ₂ O ₃ Fresco	141	30,5	439	3,14
5%Ce-1%Pt-15%Ba/Al ₂ O ₃ Envej.	121	2,10	404	2,21
4%Cu-CHA Fresco	579	-	287	3,31
4%Cu-CHA Envejecido	481	-	248	2,95

4. Conclusiones

Se ha analizado la resistencia hidrotérmica del sistema combinado NSR-SCR para diferentes formulaciones NSR, ya demostrada para el catalizador SCR Cu/CHA. Aunque la incorporación de Ce a los catalizadores NSR mejora la actividad catalítica del sistema simple NSR, su presencia penaliza de forma severa la estabilidad hidrotérmica de ambas configuraciones. El proceso de envejecimiento reduce la superficie específica y el tamaño de poro para las formulaciones preparadas, aunque en el caso de los catalizadores Ce-Pt-Ba/Al₂O₃ se produce una pérdida notable de acidez y dispersión de Pt.

Referencias

1. U. De La Torre, B. Pereda-Ayo, J.A. González-Marcos, M.A. Gutiérrez-Ortiz, J.R. González-Velasco, *Top. Catal.* 59 (2016) 259-267.
2. U. De La Torre, B. Pereda-Ayo, M. Moliner, J.R. González-Velasco, A. Corma, *Appl. Catal. B: Environ.* 187 (2016) 419-427.
3. B. Pereda-Ayo, R. López-Fonseca, J.R. González-Velasco, *Appl. Catal. A: Gen.* 363 (2009) 73-80.
4. B. Pereda-Ayo, U. De La Torre, M.P. González-Marcos, J.R. González-Velasco, *Catal. Today* 2015, 241, 133-142.

Efficient Cu-CHA SCR material in H₂O + CO₂ atmosphere

Marina Cortés-Reyes, Concepción Herrera, M. Ángeles Larrubia, Luis J. Alemany*

Dpto. Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Málaga, Spain

**Corresponding author: marinacr@uma.es; luijo@uma.es*

1. Introduction

Nowadays, the obtaining of zero emission at the outlet gas of a diesel engine is expected to be achieved by the use of coupled technologies NSR-SCR^{1,2} (NO_x Storage and Reduction – Selective Catalytic Reduction). Regarding the SCR catalytic bed, Cu-CHA zeolitic materials are presented as a suitable option due to their characteristics of acidity, activity and hydrothermal structure. Therefore, this contribution is focused on the improved synthesis of Cu-SAPO-34 materials active in the SCR process even in the presence of water and CO₂, identifying the copper active species and their location in the structure.

2. Experimental

Cu-SAPO-34 materials were synthesized using an ultrasound assisted method that improves the crystallinity and reduces the synthesis time³. The morphological and structural properties of the samples were analyzed by characterization techniques, such as XRD, XPS, N₂-adsorption, TEM, SEM or UV-Vis-DR. The adsorption of probe molecules by FTIR was also studied in order to delve into the structure and the interaction with the reagents of the process. In addition, isothermal ammonia adsorption experiments were carried out to analyze the behavior as NH₃-trap. The activity in the SCR process was studied in a fix bed reactor loaded with 60 mg of the catalyst in powder form and feeding 750ppm NH₃ + 750ppm NO + 3% of O₂ in Helium or in 1.5% of H₂O and 0.3% of CO₂ atmosphere.

3. Results and discussion

The morphological and structural properties of the samples depended on the synthesis conditions, although are in line with those reported by other authors. In Figure 1, the profiles of ammonia concentration when 750ppm of NH₃ is fed in a fix bed reactor up to saturation in the presence of water and CO₂ at different temperatures are displayed. The breakthrough point always decreases with temperature, as was expected, and, in consequence, the ammonia adsorption capacity is reduced. The presence of water and CO₂ in the atmosphere implies a reduction of acid sites, in comparison with dry conditions, due to the cooperative competition between ammonia and water and CO₂.

In Table 1, the results in both atmospheres in terms of NO and ammonia conversion and nitrogen selectivity at three different temperatures are summarized. In dry conditions, at low temperatures, the conversion values are stoichiometric meaning that the standard SCR reaction occurs. As the temperature increases, the values of ammonia conversion are higher than those of NO, indicating the occurrence of a parallel reaction, which is related to the ammonia oxidation. Furthermore, the selectivity to nitrogen decreases because of an increment in the N₂O production, with a maximum around 300°C, associated with nitrate decomposition.

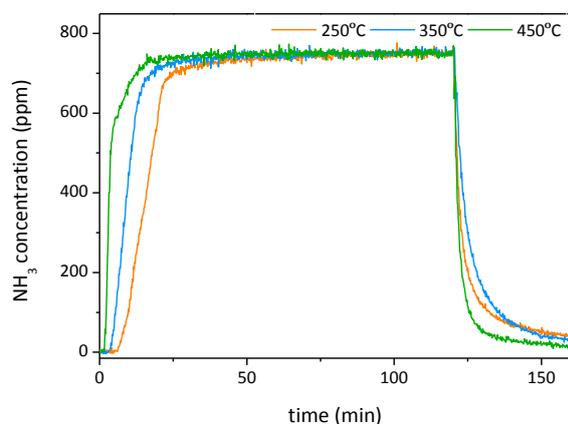


Figure 1. NH₃ profiles for NH₃-TPD experiments (750ppm of NH₃) at different temperatures in 1.5% of H₂O and 0.3% of CO₂.

Table 1. SCR activity values at different temperatures in both atmospheres.

		T (°C)	200	300	400
X _{NO} (%)	He		43	56	44
	H ₂ O+CO ₂		70	81	79
X _{NH₃} (%)	He		46	80	95
	H ₂ O+CO ₂		79	91	99
S _{N₂} (%)	He		99	80	94
	H ₂ O+CO ₂		100	99	99

In the presence of H₂O and CO₂, an increment of all the conversion values was detected, pointing out that these components improve the catalytic activity, reducing the co-side reactions and the formation of undesired products. Other studies have also indicated the enhancement of these materials⁴; nevertheless, a more detailed study to know the intrinsic reactivity of the active species and the mechanism is here carried out. The chabazite structure of these materials was maintained even after the hydrothermal treatment at 750°C for 5h. The combination of Cu⁺ and Cu²⁺ species was corroborated by different techniques and the incorporation of almost all the copper inside the cavities has also been ensured when the copper percentage is lower than 4%. As far as the mechanism is concerned, the formation of Lewis and Brønsted acid sites and nitrate/nitrite species was detected, as well as mononitrosyl Cu²⁺ species, which are responsible for the SCR activity and could be more active in the hydrated-carbonated form.

4. Conclusions

The synthesis of Cu-SAPO-34 materials active in *quasi*-real conditions is performed in a reproducible way, allowing the incorporation of up to 4% of copper inside the structure. In addition, the active species in the SCR mechanism in dry and wet conditions were identified, being Cu²⁺ species in octahedral coordination the most active for the SCR reaction.

Acknowledgements

The author want to thank the financial support of CTQ2013-47853R project

MCR acknowledges the Spanish Minister of Education, Culture and Sports for a FPU grant (FPU12/03826)

References

1. U. De La Torre, M. Urrutxua, B. Pereda-Ayo, J.R. González-Velasco, *Catal. Today* 273 (2016) 72-82.
2. M. Li, V.G. Easterling, M.P. Harold, *App. Catal.B: Env.* 184 (2016) 364-380.
3. M. Cortés-Reyes, PhD Thesis (2017).
4. T. Yu, J. Wang, M. Shen, J. Wang, W. Li, *Chem. Eng. J.* 264 (2015) 845-855.

Formulaciones basadas en perovskita para el control de las emisiones de NO_x en motores diesel a través de la tecnología NSR

Jon A. Onrubia, Beñat Pereda-Ayo, Unai-De-LaTorre, Juan R. González-Velasco

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

**jonander.onrubia@ehu.eus*

1. Introducción

La tecnología de post-tratamiento de gases de combustión denominada NSR (NO_x storage and reduction), es una de las alternativas catalíticas propuestas para alcanzar los niveles de emisión de NO_x fijados en la normativa EURO VI para los motores diesel. Su operación es cíclica, alternando largos periodos con alimentaciones pobres en combustible y cortos periodos con alimentaciones ricas en combustible. Durante el periodo pobre se generan unos gases de combustión netamente oxidantes y el NO es oxidado a NO₂ y almacenado como nitratos y/o nitritos. Durante el periodo rico se generan unos gases de combustión netamente reductores que favorecen la liberación y reducción de los NO_x previamente almacenados a N₂. Recientemente, se han propuesto como alternativa económica perovskitas basadas en La (LaCoO₃ y LaMnO₃)¹ con alta estabilidad hidrotérmica. Estudios previos del grupo de investigación han mostrado que es posible modular las propiedades catalíticas de las perovskitas a través de la sustitución parcial de Sr o Ba por La, observándose que las formulaciones La_{0,7}Sr_{0,3}CoO₃, La_{0,7}Ba_{0,3}CoO₃ y La_{0,9}Sr_{0,1}MnO₃ eran las más activas para la oxidación de NO a NO₂. Sin embargo, estas formulaciones másicas siguen mostrando una limitada superficie específica y una baja capacidad reductora (necesaria para la etapa de reducción de NO_x en la tecnología NSR). Por lo tanto, el objetivo de este estudio es obtener formulaciones completas NSR basadas en perovskitas con alta capacidad oxido-reductora, almacenamiento de NO_x, y con prestaciones catalíticas similares al catalizador modelo Pt-Ba/Al₂O₃. Para ello, las perovskitas se soportarán sobre un soporte mesoporoso y se impregnará paladio en pequeñas cantidades para asistir las reacciones de reducción.

2. Experimental

Las perovskitas se sintetizaron sobre un soporte mesoporoso (γ -alúmina), partiendo de precursores de La, Sr o Ba y Co o Mn en forma de nitrato y siguiendo el método del ácido cítrico. La disolución con composición requerida se impregnó sobre el soporte en un rotavapor en el que se eliminó progresivamente el agua hasta obtener un gel viscoso que se terminó de secar a 120 °C y finalmente se calcinó a temperaturas comprendidas entre 600 y 650 °C en flujo de 5% O₂/He. Sobre las muestras resultantes se impregnó Pd con un contenido nominal del 1,5%, dando lugar a las siguientes formulaciones: 1,5% Pd-30% La_{0,9}Sr_{0,1}MnO₃/Al₂O₃ (Pd-30 LSMO/Al₂O₃), 1,5% Pd-30% La_{0,7}Sr_{0,3}CoO₃/Al₂O₃ (Pd-30 LSCO/Al₂O₃) y 1,5% Pd-30% La_{0,7}Ba_{0,3}CoO₃/Al₂O₃ (Pd-30 LBCO/Al₂O₃). Todas las muestras se caracterizaron por difracción de Rayos X (DRX), adsorción-desorción de N₂ a -196 °C, quimisorción de H₂, imágenes TEM y TPR de H₂. Las reacciones se realizaron en un reactor vertical de acero inoxidable, alimentando 500 ppm de NO y 6% de O₂ durante el periodo pobre (150 s), mientras que durante el periodo rico (20 s) el O₂ se sustituyó por 3% H₂,

utilizando en ambos ciclos Ar como gas portador ($GSHV=123.500 \text{ h}^{-1}$). Las composición a la salida se analizó de forma continua mediante un analizador MultiGas FT-IR 2030 y un espectrómetro de masas Cirrus MKS.

3. Resultados y discusión

La Figura 1a muestra la evolución con la temperatura de la capacidad de almacenamiento de NO_x (NSC) para los 3 catalizadores perovskíticos y el catalizador NSR modelo (1,5% Pt-15% $\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$). Todas las formulaciones exceptuando la de Mn muestran capacidades de almacenamiento superiores a la del catalizador modelo basado en Pt. Este hecho se atribuye al aumento de la capacidad oxidante del catalizador (derivado de la presencia de la perovskita), que promueve la oxidación de NO a NO_2 y su posterior almacenamiento como nitratos. El catalizador Pd-30 LBCO/ Al_2O_3 muestra la mayor capacidad de almacenamiento en todo el intervalo de temperatura ($>90\%$ a $350 \text{ }^\circ\text{C}$), lo que se asigna a la mayor proporción de centros de almacenamiento, identificados como carbonatos de bario superficiales (DRX), y a la mayor basicidad de los mismos con respecto al SrCO_3 ².

La figura 1b muestra la proporción de NO_x convertido a N_2 con respecto al alimentado (Y_{N_2}) para las diferentes formulaciones. La mayor producción de nitrógeno que muestra el catalizador Pd-30 LBCO/ Al_2O_3 ($>70\%$ a $350 \text{ }^\circ\text{C}$) se ha asignado a una mayor capacidad reductora derivada de la mayor dispersión de Pd (37,6%) con respecto a las otras formulaciones, Pd-30 LSCO/ Al_2O_3 (21,8%) y Pd-30 LSMO/ Al_2O_3 (33,1%).

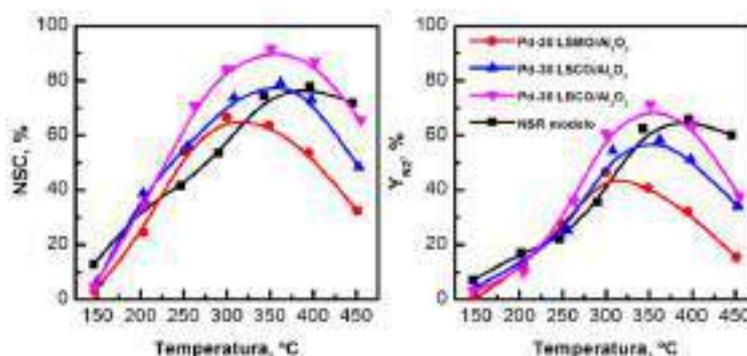


Figura 1. Evolución con la temperatura de: (a) la capacidad de almacenamiento de NO_x (NSC) y (b) la producción de N_2 para las formulaciones perovskíticas y el catalizador NSR modelo.

4. Conclusiones

Los catalizadores NSR que utilizan perovskitas como componente catalítico son muy prometedores para su aplicación comercial, ya que muestran una elevada capacidad de almacenamiento y reducción de NO_x . La presencia de la perovskita aumenta notablemente la capacidad oxidante del catalizador que se traduce en una mayor capacidad de almacenamiento. Por otro lado, es necesario incluir pequeñas cantidades de Pd para promover las reacciones de reducción de NO_x a N_2 . La formulación 1,5% Pd-30% $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{CoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ha mostrado las mejores prestaciones catalíticas con capacidades de almacenamiento superiores al 90% y una conversión global de NO_x a N_2 mayor al 70% a $350 \text{ }^\circ\text{C}$, notablemente superiores a los mostrados por el catalizador modelo Pt-Ba/ Al_2O_3 . La mayor cantidad de centros para el almacenamiento y la mayor dispersión de Pd explican el excelente comportamiento catalítico del catalizador basado en perovskita.

Referencias

1. C.H. Kim, G. Qi, K. Dahlberg, W. Li, Science 327 (2010) 1624-1627.
2. X. Li, Y Dong, H. Xian, W.Y. Hernández, M. Meng, H. Zou, A. Ma, T. Zhang, Z. Jiang, N. Tsubaki P. Vernoux, Energy Environ. Sci. 4 (2011) 3351-3354.

Improving the Methane to Methanol Partial Oxidation by UV/H₂O₂

A. López, A. Caballero and G. Colón*

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla. Centro Mixto CSIC-Universidad de Sevilla. C/ Américo Vespucio, 49. 41092 Sevilla. Spain

**Corresponding author: gcolon@icmse.csic.es*

1. Introduction

Nowadays, direct conversion of methane into other products is an important challenge that has attracted much attention. Besides the common use of methane as direct fuel, the possibility alternative for its revalorization by directly transforming into oxygenated products, such as methanol also becomes an interesting challenge. Several efforts have been made in heterogeneous and homogeneous catalysis to promote this reaction. However, the need of extreme reaction conditions (high temperatures and pressures) as well as the low selectivity achieved due to further oxidation of methanol into CO and CO₂ turned this reaction a challenging task. Since photocatalytic processes allow promoting redox reactions at mild conditions they arise as a promising alternative for the selective oxidation of methane into oxygenated products. Photocatalytic partial oxidation of methane to methanol has been recently reported as a promising route.^{1,2} Some additives have been considered for improving the low conversions achieved.^{3,4} From this point of view, the formation of different by-products from the subsequent oxidizing reaction even complete mineralization could be an important drawback. For this reason the control of the reaction conditions is crucial. In this study we try to improve the methane to methanol conversion by photochemical UV/H₂O₂ reaction and controlling the addition of H₂O₂.

2. Experimental

Photochemical CH₃OH production tests were performed in a flow-reactor system. Different amounts of H₂O₂ were added directly (from 0,01 M, to 0,1 M) or by dosing at different rates (from 100 μL/h to 1000 μL/h). The aqueous solution was firstly degassed with a CH₄ (15 mL/min) and He stream (5 mL/min) for 60 min. Then, the lamp (125 W medium pressure Hg lamp) was switched on and the effluent gases were analysed by gas chromatography (Agilent 490 micro GC) using a thermal conductivity detector. At the same time liquid products were also analyzed by GC (Clarus 500GC, Perkin-Elmer) using a Poraplot-Q column and FID detector.

3. Results and discussion

The UV/H₂O₂ process clearly induces the formation of methanol from methane oxidation. Moreover, H₂O₂ addition procedure has a great influence (Figure 1). By controlling the evolved gases it can be noticed that during one-pot addition reaction the methane consumption is taking place drastically in the first minutes of the reaction. Then the conversion decays progressively to reach an almost zero. Such glow

conversion behaviour can be related to the evolution of O_2 which is also abruptly formed the first period of the reaction. In the case of dosed H_2O_2 addition, CH_4 progressively decays during the reaction, indicating a constant reaction rate. The observed O_2 evolved during the reaction continuously increases with time. In principle we can argue that the formation of O_2 can be associated to the annihilation of hydroxyl radicals formed in the photocatalytic reaction media in the presence of H_2O_2 excess.

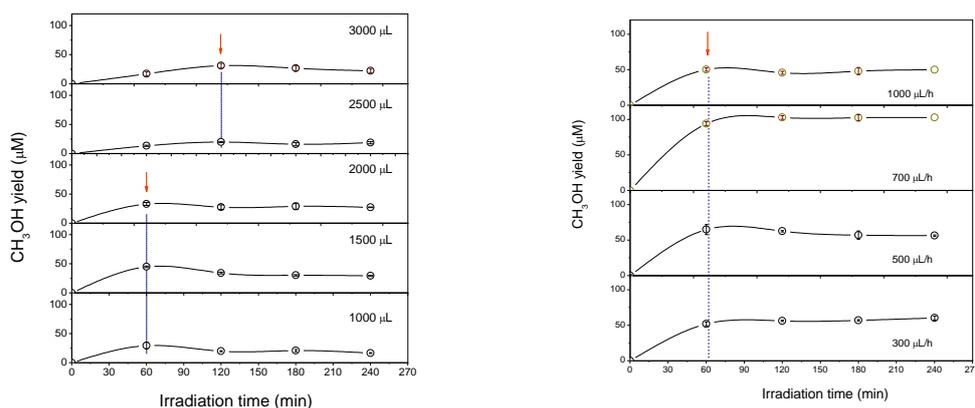


Figure 1. Photochemical methanol production by direct and dosed H_2O_2 .

By analysing the CH_3OH production along the reaction time, we have observed that once the O_2 evolution finished the amount of methanol starts to decay. At this point methanol would continue the oxidation to $HCOOH$ and CO_2 . The presence of hydroxyl radicals appears crucial to oxidize methane molecule. Once H_2O_2 is consumed, no methanol is formed and continues its oxidation. When H_2O_2 is dosed the formation of hydroxyl radicals is constant so methane and methanol oxidation reached an equilibrium which leads to a progressive methanol formation.

4. Conclusions

We have demonstrated that the methane partial oxidation is highly affected by the addition procedure of H_2O_2 as hydroxyl radical source. Moreover, the dosed addition of H_2O_2 clearly improved the selective formation of methanol versus further oxidation/mineralization.

References

1. R.P. Noceti, C.E. Taylor, J.R. Deste, *Catal. Today*, 33, (1997), 199-204.
2. X. Chen, Y. Li, X. Pan, D. Cortie, X. Huang, Z. Yi, *Nature Comm.* 7 (2016) 12273.
3. K. Villa, S. Murcia-López, T. Andreu, J.R. Morante, *Appl. Catal. B: Environ.* 163, (2015) 150–155.
4. S. Murcia-López, K. Villa, T. Andreu, J.R. Morante *ACS Catal.*, 4, (2014), 3013–3019.

Preparación de catalizadores Diesel NOx Trap por vía coloidal

J. M. García-Vargas^{a,*}, S. Gil^a, L. Retailleau^a, L. Veyre^b, C. Thieuleux^b, A. Giroir-Fendler^a

^a Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, IRCÉLYON, 2 avenue Albert Einstein, Villeurbanne, F-69622, France.

^b Université de Lyon, ICL, C2P2 UMR 5265, CPE Lyon, 43 Bd du 11 Novembre 1918, F-69616 Villeurbanne, France.

*Autor principal: jesus.vargas@ircelyon.univ-lyon1.fr

1. Introducción

Hoy en día, la legislación relativa a la emisión de contaminantes por parte de vehículos a motor ha llevado al empleo de diferentes sistemas catalíticos para tratar los gases que emiten, consiguiendo así cumplir con los requerimientos en cuanto a niveles máximos de emisión. Dichos límites han disminuido de forma continuada en los últimos años, convirtiendo la reducción de las emisiones de óxidos de nitrógeno (NOx) por parte de los vehículos diésel en uno de los principales desafíos tecnológicos. Se han planteado diferentes tecnologías para resolver esta problemática, siendo una de estas el uso de catalizadores Diesel NOx Trap (DNT) que permiten almacenar NOx en forma de nitratos durante el funcionamiento normal del motor y posteriormente reducirlos a N₂ mediante la inyección durante cortos periodo de tiempo de un agente reductor. Estos catalizadores han mostrado buen rendimiento pero baja durabilidad¹. En el presente trabajo se muestra la aplicación de un nuevo método de preparación de catalizadores DNT Pt/Pd/Rh por vía coloidal, procedimiento que se ha utilizado con éxito en la obtención de partículas metálicas muy dispersas, con tamaños de entre 1 y 2 nm, al preparar catalizadores de Ni² y Pt³.

2. Experimental

Dos catalizadores Pt/Pd/Rh fueron preparados con diferente carga de metal mediante la impregnación de coloides metal-Si, mezclando complejos organometálicos de Pt, Pd y Rh en THF con octilsilano, que fue utilizado como agente estabilizante, en atmósfera de H₂. Un óxido mixto BaO/CeO₂/Al₂O₃-La₂O₃ fue seleccionado como soporte. Más detalles acerca del procedimiento utilizado pueden ser encontrados en la literatura². Los experimentos catalíticos fueron realizados con 10 mg de catalizador usando SiC como inerte para conseguir un GHSV = 52.000 h⁻¹, con un caudal total de 10 l h⁻¹. La composición del alimento fue 14% O₂, 4% H₂O, 1500 ppm CO, 430 ppm C₃H₆, 100 ppm NO, usando He como balance. Los catalizadores preparados fueron caracterizados mediante análisis ICP, BET, DRX, TPR, TEM y TPD-NO₂. Así mismo fue analizada la actividad de los catalizadores después de envejecimiento, tratando los materiales a 1050°C durante 10 h en atmósfera de N₂ con un 10% de H₂O. Además de los catalizadores preparados, se testó en las mismas condiciones un catalizador comercial usado como referencia.

Tabla 1. Composición de los catalizadores y resultados TPD-NO₂.

Catalizador	%Ce	%Al	%La	%Ba	%Mg	%Pt	%Pd	%Rh	NO _x desorbido (μmol/g)
Pt/Pd/Rh 4/2/1	29.11	28.51	1.64	1.08	245 ppm	0.49	0.20	0.15	306 NO ₂ /54 NO
Pt/Pd/Rh 14/3/1	29.11	28.51	1.64	1.08	245 ppm	0.36	719 ppm	358 ppm	354 NO ₂ /35 NO
Referencia com.	40.83	17.84	1.13	0.86	0.76	0.65	0.30	0.16	600 NO ₂ /204 NO

3. Resultados y discusión

La composición de los catalizadores preparados y del catalizador de referencia aparece en la Tabla 1. Los análisis DRX no mostraron la presencia de picos de difracción correspondientes a los metales nobles, lo que indica una buena dispersión que fue confirmada mediante análisis TEM, con tamaños de partícula en torno a 1 nm. Experimentos TPD de NO₂ fueron realizados, mostrando la Tabla 1 la cantidad de NO_x adsorbidos por los catalizadores frescos y el de referencia, siendo la capacidad de adsorción de este catalizador mayor. Comparando los dos catalizadores preparados, el catalizador con una mayor proporción de Pt (Pt/Pd/Rh 14/3/1) fue capaz de adsorber más NO₂, apareciendo los picos de desorción a temperaturas mayores, lo que implica una mayor fortaleza de dicha adsorción. La actividad catalítica fue evaluada en términos de conversión y velocidad de reacción. El catalizador preparado con la menor proporción de Pt (Pt/Pd/Rh 4/2/1) fue el más activo tanto en la combustión de C₃H₆ como en la de CO, mientras que el otro catalizador preparado mostró una actividad similar a la del catalizador de referencia. En cuanto a la conversión de NO (Figura 1), el catalizador que presentó mayor conversión fue el preparado con mayor proporción de Pt, siendo los dos catalizadores preparados más activos que el de referencia. La resistencia al envejecimiento fue también evaluada en términos de actividad catalítica, siendo el catalizador Pt/Pd/Rh 14/3/1 el menos afectado, con valores de conversión de C₃H₆ y CO cercanos a los del catalizador fresco.

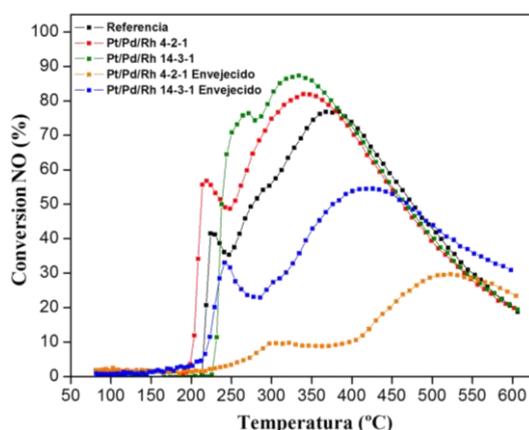


Figura 1. Conversión de NO.

4. Conclusiones

La proporción de metales nobles ha mostrado una clara influencia en la actividad y propiedades de catalizadores Diesel NO_x Trap preparados por vía coloidal, método eficaz a la hora de obtener catalizadores con gran dispersión de metal. El catalizador preparado con una menor proporción de Pt mostró la mayor actividad en la combustión de CO y C₃H₆, incluso al compararlo con un catalizador comercial. Sin embargo, la presencia de una mayor proporción de Pt favorece la resistencia a la desactivación hidrotérmica.

Referencias

1. E. Rohart, V. Bellière-Baca, K. Yokota, V. Harlé, C. Pitois, *Top. Catal.* 42 (2007) 71-75.
2. D. Baudouin, K.C. Szeto, P. Laurent, ..., U. Rodemerck, C. Copéret, C. Thieuleux, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 20624-20627.
3. P. Laurent, D. Baudouin, B. Fenet, L. Veyre, S. Donet, C. Coperet, C. Thieuleux, *New J. Chem.* 38 (2014) 5952-5956.

Efecto de la sustitución parcial de Ti en perovskitas BaTiO_3 ($\text{BaTi}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_3$, B= Mn, Fe, Co, Cu) en su capacidad para el almacenamiento de NOx.

Craig Aldridge^a, Vicente Albaladejo-Fuentes^a, María-Salvadora Sánchez-Adsuar^a, María-José Illán-Gómez^{a,*}

^a *Materiales Carbonosos y Medio Ambiente, Dpto. Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Alicante, España*

**illan@ua.es*

1. Introducción

La tecnología líder para el control de las emisiones de NOx procedentes de motores de combustión interna (diésel y SIDI, Spark Ignition Direct Injection) en vehículos ligeros es la NSR (de NOx Storage and Reduction). La tecnología NSR funciona cíclicamente: los NOx son adsorbidos en la superficie de un catalizador y, seguidamente, son reducidos a N_2 con la introducción periódica de un agente reductor en la corriente de gases¹. La implantación de esta tecnología requiere un incremento: i) de la eficiencia del catalizador en el intervalo de temperaturas del escape diésel, ii) de la capacidad de adsorción a las temperaturas de trabajo del motor SIDI y iii) de la resistencia al azufre; todo ello, evitando o minimizando el contenido en metales nobles^{2,3}.

En este trabajo se analiza el efecto que tiene la sustitución parcial de Ti en perovskitas BaTiO_3 ($\text{BaTi}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_3$) por manganeso, hierro, cobalto o cobre, en su capacidad de almacenamiento de NOx en las condiciones del escape de motores de vehículos diésel y SIDI.

2. Experimental

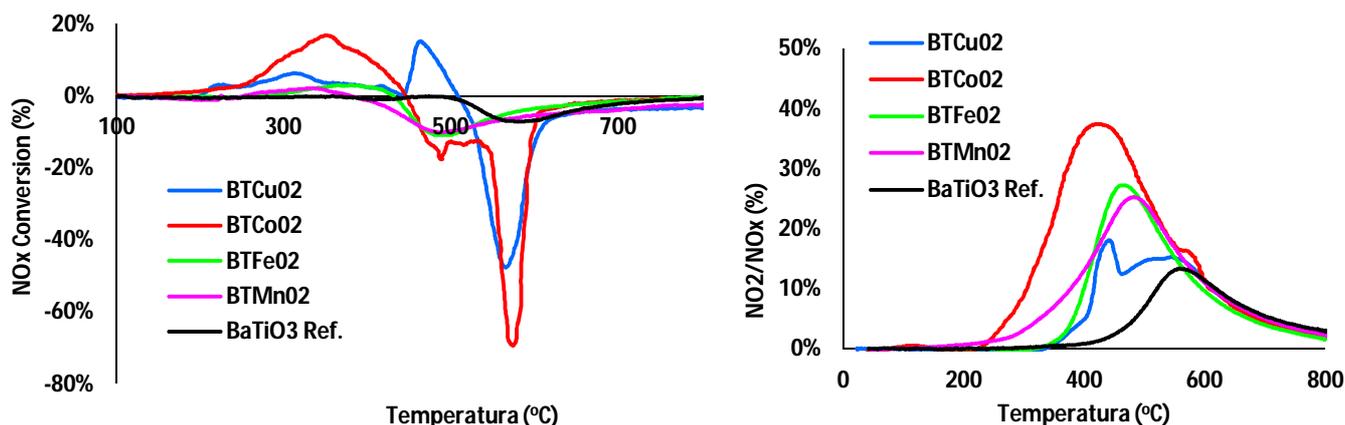
Los catalizadores $\text{BaTi}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_3$ (B = Mn, Fe, Co, Cu, nombrados como BTMn02, BTFe02, BTCo02 y BTCu02, respectivamente) se sintetizaron utilizando el método sol-gel de Pechini adaptado a medio acuoso⁴. La caracterización de los catalizadores se realizó utilizando ICP-OES, difracción de Rayos X (XRD), XPS y Reducción a Temperatura programada con Hidrógeno (TPR- H_2). Para determinar la actividad catalítica, se realizaron dos tipos de experimentos (Reacción a Temperatura Programa (RTP, 10°C/min, hasta 800°C) y ciclos isoterms a 400°C) en un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo y utilizando una corriente de gases de 500 ppm de NO y 5% O_2 en N_2 (500 ml/min)

3. Resultados y discusión

Los difractogramas de Rayos X revelan que la estructura perovskita (BaTiO_3) es la fase cristalina mayoritaria para todos los catalizadores $\text{BaTi}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_3$, siendo tetragonal para BTCu02 y cúbica para el resto de catalizadores. El cambio de estructura tetragonal (que es la correspondiente al BaTiO_3 de referencia) a cúbica, junto con el desplazamiento del pico principal de la perovskita, indica que la mayor parte del Mn, Fe y Cu se introducen en la red de la perovskita sustituyendo parcialmente al Ti, mientras que en el Co existe una mayor variedad de fases cristalinas de cobalto (BaCoO_3 y Co_3O_4). La relación $\text{B}/(\text{Ba}+\text{Ti}+\text{B})$, obtenida de los datos de XPS, confirma que el cobalto es el que tiene mayor dificultad para introducirse en la red ya que es el único catalizador con un valor mayor (0.135) del nominal (0.10), siendo en los demás catalizadores igual (0.10 para BTCu02) o menor (0.09 y 0.08 para BTFe y BTMn, respectivamente). Además, del valor de la

relación $O_L/(Ba+Ti+B)$ calculada a partir del área del pico O1s asignado al oxígeno de la red de la perovskita⁴, se deduce que en el catalizador BTCuO2 existe una mayor cantidad de vacantes de oxígeno como consecuencia de la gran diferencia entre los estados de oxidación del Ti^{+4} y del Cu^{+2} .

Figura 1 Perfiles de RTP de: a) generación de NO₂ y b) conversión de NOx



En la Figura 1 se muestran los perfiles de conversión de NOx (Figura 1a) y de generación de NO₂ (Figura 1b) de los catalizadores, junto con los correspondientes al BaTiO₃ de referencia. Se observa que todos los catalizadores son activos para aumentar la velocidad de generación de NO₂, pero sólo el catalizador BTCuO2 presenta el perfil de generación de NO₂ y de conversión de NOx esperado para los catalizadores con capacidad de almacenamiento de NOx⁴. Este catalizador es el que presenta la mayor cantidad de vacantes de oxígeno como consecuencia de la sustitución parcial del Ti^{+4} por Cu^{+2} .

4. Conclusiones

De los resultados de caracterización y actividad catalítica se puede concluir que: i) es posible la sustitución parcial de titanio por manganeso, hierro y cobre, ii) la incorporación de manganeso y hierro genera un cambio en la estructura de la perovskita de tetragonal a cúbica, mientras que el BTiCuO2 mantiene la estructura tetragonal, iii) la cantidad de defectos de oxígeno en la estructura aumenta con la incorporación de los cationes y es mayor para el catalizador BTCuO2, que es la perovskita que presenta la mayor capacidad de almacenamiento de NOx en condiciones de RTP.

Agradecimientos. Los autores agradecen la financiación al MINECO (proyecto CTQ2015-64801-R), a la Unión Europea (fondos FEDER) y a la Generalitat Valenciana (PROMETEOII/2014/10). Vicente Albaladejo-Fuentes agrade su ayuda predoctoral a la Universidad de Alicante.

Referencias

1. M. Bowker, Chem. Soc. Rev. 37 (2008) 2204–2211.
2. T.J. Toops, B.G. Bunting, K. Nguyen, A Catal. Today. 123 (2007) 285–292.
3. Y. Liu, M. Meng, X.G. Li, L.H. Guo, Y.Q. Zha, Chem. Eng. Res. Des. 86 (2008) 932–940.
4. V. Albaladejo-Fuentes, F.E. López-Suárez, M.S. Sánchez-Adsuar, M.J. Illán-Gómez, Appl. Catal. A Gen. 488 (2014) 189–199.

Assessment of iron-based heterogeneous catalyts for leachate wet oxidation.

P. Oulego,^a S. Collado,^a María Ángeles Villa-García, Mario Díaz^{a,*}

^aDepartment of Chemical and Environmental Engineering, University of Oviedo, Oviedo, Spain

*Corresponding author: mariodiaz@uniovi.es

1. Introduction

Landfill leachate is the aqueous effluent generated because of rainwater percolation through wastes, biochemical processes in waste's cells and the inherent water content of such wastes. It contains a mixture of organic matter in high concentration, ammonia nitrogen, heavy metals, chlorinated organic and inorganic salts; all of them being toxic. Consequently, leachates must be treated appropriately before its discharge into the environment. Simultaneously, the existing landfill sites are continuously aging, which imply the production of increasing quantities of stabilised leachates. Due to the environmental impact of landfill leachate generation, there is a continuous hardening of discharge standards in most countries. In order to fulfil these disposal limits, a variety of biological, physical-chemical and advanced oxidation (AOPs) treatment methods have been developed.¹

In this regard, wet oxidation (WO) is an attractive alternative, which uses oxygen or air to completely oxidise organic compounds at high temperatures and pressures.² This technique is typically used as a pre-treatment step, since both organic matter and toxicity are significantly reduced, allowing for a subsequent biological treatment. However, non-catalytic wet oxidation has the inconvenient of the operating costs. Obviously, the use of catalysts (CWO) makes the process more economical, obtaining higher pollutant degradation rates at milder conditions of temperature and pressure.³

Therefore, this work is focused on the preparation, characterization and testing, for the first time, of iron-based heterogeneous catalysts, which are environmentally friendly and economically feasible, for the catalytic wet oxidation of leachates.

2. Experimental

The magnetic iron oxide nanoparticles used in this study were synthesised by a solvothermal method, which is a variant of the one proposed by Pastrana-Martínez et al.⁴ The ZnFeAlO₄ spinel type catalyst was synthesised by a sol-gel method, based on the work reported by Xu et al.⁵ The nano-structured Ce_{0.5}Fe_{0.5}O₂ mixed oxide catalyst was synthesized by a facile co-precipitation method, as described by Anushree et al.⁶ Catalysts were characterized by XRD, FTIR, TGA/DTG, SEM, TEM EDX and N₂ adsorption-desorption at 77 K. The catalytic wet air oxidation reactions were carried out in a pressurized 1 liter stainless steel (type 316) stirred reactor, using pure oxygen as oxidant. The landfill leachate used in the experiments was provided by the regional waste management company (Principality of Asturias, Spain). In each of the experiments, 350 mg of the relevant catalyst was added to 700 ml of raw landfill leachate at the start of the experiment. The experiments were carried out at 6.0 MPa and 453 K for 8 hours. The samples collected were analyzed with regards to pH, BOD, COD, color and TOC.

3. Results and discussion

Figure 1 shows the results of the catalysed (0.5 g_{cat}/l) and non-catalysed wet oxidations of leachate of the corresponding catalyst. The results showed that all of the iron oxide based catalysts had a positive effect on COD and TOC removal, albeit to different magnitudes. The catalytic activity of the ironbased catalysts in terms

of COD and TOC reduction follows this order: without catalyst < Fe_3O_4 < ZnFeAlO_4 < $\text{Ce}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$. These results are in agreement with the data of BET surface area (S_{BET}), proving that a higher S_{BET} caused greater catalytic effect of the crystallised phase.

The effect of the catalysts on colour number was negligible, in comparison to the non-catalysed reaction. The colour reductions in the catalysed reactions ranged between 72.8% and 80.5%, whereas the non-catalysed one achieved a similar reduction (75.0%). The vast majority of colour reduction occurred in the first 100 minutes of each reaction; which is due to easily oxidisable compounds.

Regarding the biodegradability index (BOD_5/COD), the following order was observed: $\text{Ce}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ < without catalyst < Fe_3O_4 . However, when the reaction was catalysed, these values reach a maximum around 260 minutes, and then decrease from then on.

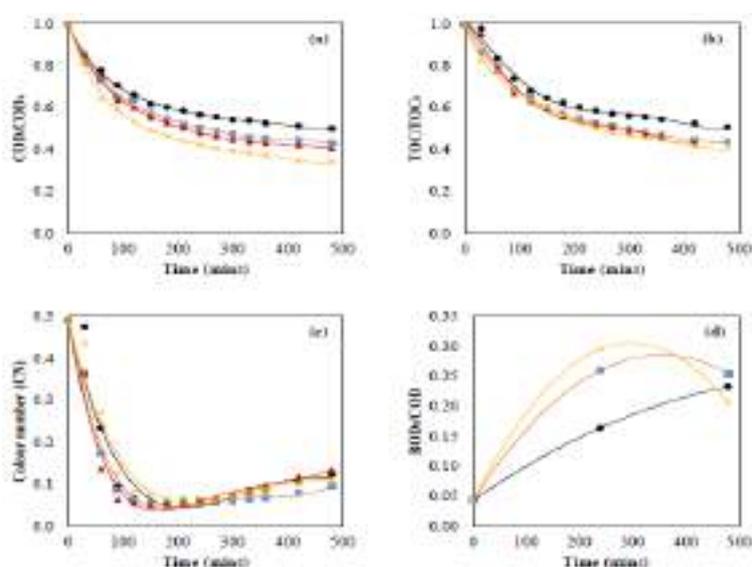


Figure 1. Evolution of chemical oxygen demand (COD), (b) total organic carbon (TOC), (c) colour number (CN) (d) biodegradability index (BOD_5/COD) for the leachate wet oxidation without catalyst (●) or with 0.5 g/L Fe_3O_4 (■), ZnFeAlO_4 (▲) or $\text{Ce}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ (×).

4. Conclusions

The $\text{Ce}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ catalyst achieved maximum COD and TOC reductions of 68% and 59%, respectively. On the contrary, the Fe_3O_4 catalyst was found to be the least effective with COD and TOC removals of 57% and 56%, respectively. These reductions, however, were still superior to those of the non-catalysed reaction. The high catalytic activity of the $\text{Ce}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ mixed oxide was strongly influenced by its large surface area, large pore volume and small particle size.

References

1. S. Renou., J. G. Givaudan, S. Poulain, F. Dirassouyan, P. Moulin, J. Hazard. Mater. 150 (2008) 468-493.
2. S.K. Bhargava, J. Tardio, J. Prasad, K Föger, D.B Akolekar, S.C. Grocott, Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006) 1221-1258.
3. P. Oulego, M.A. Villa-García, A. Laca, M. Díaz. Dalton Trans. 45(23) (2016) 9446-9459.
4. L.M. Pastrana-Martínez, N. Pereira, R. Lima, Chem. Eng. J. 261 (2015) 45-52.
5. A. Xu, M. Yang, R. Qiao, J. Hazard. Mater. 147 (2007) 449-456.
6. K. C. Anushree, C. Sharma, Mater. Chem. Phys. 155 (2015) 223-231.

Efecto del H₂O en la oxidación de o-diclorobenceno sobre diferentes especies VO_x

M. Gallastegi-Villa*, J.A. Martín-Martín, A. Aranzabal, M. P. González-Marcos, J.R. González Velasco^e

^a Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco, Barrio Sarriena S/N, 48940 Leioa. Bizkaia, España

*miren.gallastegui@ehu.es

1. Introducción

La oxidación catalítica del o-diclorobenceno (o-DCB) se estudia con el fin de simular la oxidación de compuestos más tóxicos, y por consiguiente, inviábiles a nivel de laboratorio como las dioxinas presentes en los gases de combustión de incineradoras. A pesar de que estos gases de combustión contienen alta cantidad de vapor de agua (>10%), la mayoría de los estudios preliminares se realizan en condiciones secas siendo vital el conocimiento del efecto del H₂O. VO_x/TiO₂ es el catalizador comercial empleado en las incineradoras y tanto la naturaleza de VO_x como la actividad específica de las mismas varían con la carga de vanadio [1]. Por ello, el objetivo del presente trabajo es estudiar el efecto del H₂O en la oxidación de o-DCB sobre diferentes especies VO_x.

2. Experimental

Se han preparado dos catalizadores VO_x/TiO₂ con 1% y 3% de carga de vanadio mediante impregnación húmeda, tal y como se detalla en trabajos previos [1]. Como técnicas de caracterización se han utilizado: ICP-AES, XPS, SEM-EDX, TG-MS, NH₃-TPD y Raman. Los experimentos se realizaron en un reactor de lecho fijo con un caudal total de 2 L_N/min y 1,5 g de catalizador granulado (0,3-0,5 mm) empleando 100 ppm de o-DCB y oxígeno en exceso (10%). 1% de H₂O se alimentó una vez alcanzado el estado estacionario a diferentes temperaturas de reacción.

3. Resultados y discusión

La Figura 1 muestra que el efecto del H₂O en la oxidación de o-DCB varía con la temperatura de reacción y las especies de VO_x presentes en el catalizador. A alta temperatura (300 °C), independientemente de las especies de VO_x, la conversión de o-DCB es menor en presencia de H₂O debido a una competencia entre el H₂O y el o-DCB por los centros ácidos Brønsted [2]. En cambio, a baja temperatura el catalizador se desactiva y el H₂O juega un papel diferente en presencia del catalizador 1VO_x/TiO₂ rico en especies monoméricas y 3VO_x/TiO₂ rico en especies poliméricas. El H₂O regenera el catalizador 1VO_x/TiO₂ dando lugar a conversiones incluso superiores a la inicial. En cambio, el H₂O no modifica la conversión de o-DCB obtenida con 3VO_x/TiO₂, pero sin embargo interviene en el mecanismo de reacción ya que en presencia de H₂O aumenta la selectividad hacia CO₂ debido a la reacción de Water Gas Shift y se cierra el balance del carbono, cosa que no ocurre en condiciones secas. En caso del catalizador 1VO_x/TiO₂, se cierra el balance del carbono tanto en condiciones secas como en húmedas. Estas diferencias en la actividad y en la selectividad se deben a que la causa de desactivación de especies monoméricas y poliméricas es distinta, y por ello, el H₂O actúa de manera diferente en el proceso de regeneración.

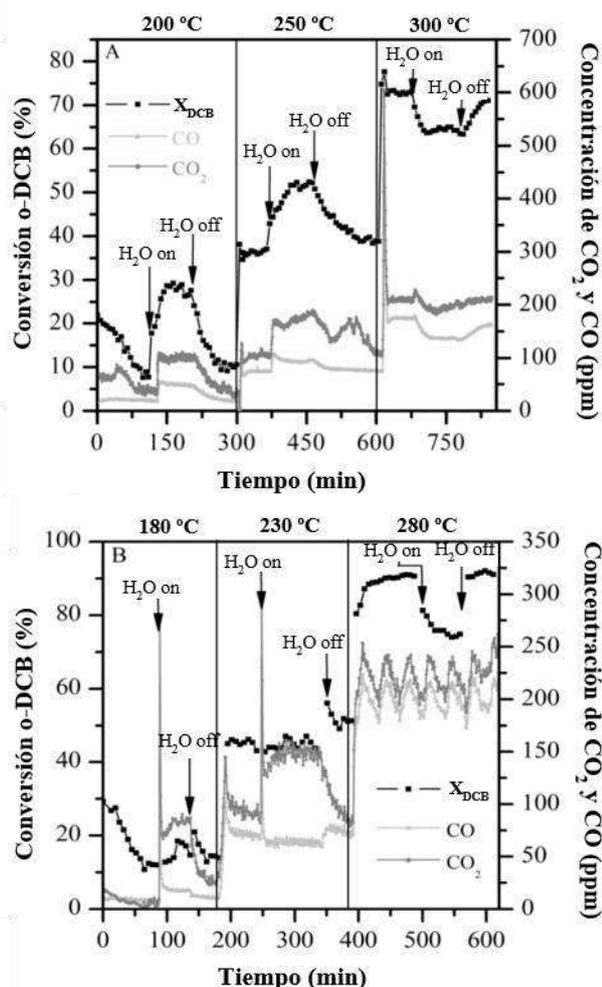


Figura 1. Efecto de H₂O en la conversión de o-DCB y formación de CO y CO₂ A) 1VO_x/TiO₂ y B) 3VO_x/TiO₂

La mayor relación de cloro respecto al vanadio (Cl/V) detectado tanto por SEM-EDX como por XPS en el catalizador 1VO_x/TiO₂ desactivado (Tabla 1) sugiere que las especies monoméricas se desactivan principalmente por cloración. Esta cloración explica el aumento de la acidez del catalizador 1VO_x/TiO₂ desactivado respecto al fresco (Tabla 1). Por tanto, el cloro se adsorbe en los centros Lewis asociados a especies monoméricas y el H₂O proporciona átomos de hidrogeno que lo libera regenerando así el catalizador y evitando su sucesiva adsorción. En cambio, las especies poliméricas de naturaleza Brønsted se desactivan principalmente por adsorción de intermedios de reacción orgánicos, los cuales pueden ser clorados ya que se detecta Cl superficial en el catalizador 3VO_x/TiO₂ desactivado (Tabla 1). No obstante, por TG-MS y Raman se ha confirmado la deposición de material carbono en el catalizador 3VO_x/TiO₂ desactivado. El H₂O hidroliza estos intermedios de reacción cerrando el balance del carbono y explicando el pico de formación de CO y CO₂ obtenido tras la inyección de H₂O a baja temperatura (Figura 1B), cosa que no ocurre con 1VO_x/TiO₂ (Figura 1A). La no recuperación de la

conversión se debe a un proceso dinámico por el cual el H₂O, además de hidrolizar los intermedios (efecto promotor) se adsorbe sobre los centros Brønsted (efecto inhibidor) donde estos estaban adsorbidos.

Tabla1. Resultados de caracterización de catalizadores frescos y desactivados a 200 °C.

	1VO _x /TiO ₂				3VO _x /TiO ₂		
	Cl/V		Acidez (μmol NH ₃ /g)		Cl/V		Acidez (μmol NH ₃ /g)
	SEM-EDX	XPS			SEM-EDX	XPS	
Fresco	0,00	0,00	38,4	Fresco	0,00	0,00	21,4
Desactivado	0,21	0,51	49,1	Desactivado	0,06	0,44	14,3

4. Conclusiones

Se ha concluido que el papel del H₂O depende de la temperatura de reacción y la naturaleza de VO_x. A alta temperatura juega un efecto inhibidor mientras que a baja el efecto es promotor, liberando el cloro superficial adsorbido principalmente en las especies monoméricas tipo Lewis y/o hidrolizando los intermedios de reacción orgánicos adsorbidos en especies poliméricas tipo Brønsted.

Referencias

1. M.D. Amiridi, I.E. Wachs, G. Deo, J.H. Jehng, D.S. Kimy, J. Catal. 1996, 161, 247–253.
2. M. Gallastegi-Villa, A. Aranzabal, Z. Boukha, J.A. González-Marcos, J.R. González-Velasco, M.V. Martínez-Huerta, M.A. Bañares, Catal. Today. 254 (2015) 2-11.

Eliminación catalítica de bromatos empleando catalizadores Pd-Al₂O₃

J.L. Cerrillo^{a*}, M. Alt^a, C. Wittee^a, A.E. Palomares^a, F. Rey^a

^aInstituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, España

*jlcero@itq.upv.es

1. Introducción

El agua es un recurso universal y vital en nuestro planeta. En la actualidad, suministrar agua sana y segura es un gran reto químico y tecnológico, y para ello, están siendo implantadas nuevas tecnologías. Una de éstas es la ozonización, con la que se puede conseguir una óptima desinfección de las aguas. Sin embargo, este proceso presenta como inconveniente la generación de BrO₃⁻ cuando se tratan aguas que contienen Br⁻ inicialmente¹. Esta sustancia se considera mutagénica y posiblemente cancerígena para humanos, siendo la concentración máxima permitida en agua potable 10 ppb². Por ello, es necesario encontrar métodos para la eliminación de estos oxoaniones en aguas. La reducción catalítica de BrO₃⁻ empleando H₂ ha sido investigada en este trabajo como método sostenible para la eliminación de dicho contaminante en agua, empleándose catalizadores sólidos basados en Pd.

2. Experimental

Catalizadores con distinto contenido en Pd (7 y 1%wt.) y Ag (2.5%wt.) han sido preparados sobre γ -alúmina empleándose diferentes sales precursoras [PdCl₂, Pd(NO₃)₂, Pd(OAc)₂ y Ag(NO₃)] mediante impregnación húmeda, seguida de una calcinación a 500 °C y una reducción a 200 °C (H₂)³. Diversas técnicas de caracterización fueron empleadas para determinar las propiedades físicas, químicas y estructurales de los mismos (DRX, ICP-OES, TEM, Quimisorción CO, XAFS). Los test catalíticos se llevaron a cabo en un reactor discontinuo de tanque agitado, con 50 ppm de bromatos en 600 mL de agua, 50 mg de catalizador, flujo de 250 mL H₂/min, presión atmosférica y 25 °C.

3. Resultados y discusión

El análisis por DRX de los catalizadores permitió conocer la evolución de las especies de Pd producidas en cada una de las etapas. La composición química de los catalizadores se evaluó empleando ICP-OES, obteniendo resultados muy próximos a los porcentajes teóricos. Mediante imágenes de TEM junto con mapeo de los elementos presentes en las muestras, se pudo comprobar como los catalizadores con 7%wt. Pd forman nanopartículas metálicas de mayor tamaño que los de 1%wt. Pd, y por tanto, su dispersión es menor. De igual manera, los estudios de quimisorción de CO ofrecieron diferencias significativas entre los catalizadores con 1%wt. y 7%wt. Pd preparados a partir de PdCl₂. El catalizador con menor contenido en Pd presenta una dispersión mucho más elevada y un tamaño de cristal menor.

Al comparar la actividad catalítica de estos dos catalizadores (Fig. 1a) bajo las mismas condiciones de reacción se puede observar como la velocidad inicial del catalizador con mayor contenido en Pd es superior. No obstante, si calculamos los TOFs como moles de bromatos convertidos por moles de Pd del catalizador y tiempo, se puede ver que el catalizador con menos contenido en Pd posee un TOF mayor por mol de Pd. Esto puede ser explicado según los distintos valores de dispersión de Pd obtenidos por quimisorción de CO.

Posteriormente se estudió la actividad catalítica de tres catalizadores con 1%wt. Pd preparados a partir de tres precursores distintos (Fig. 1b). Los resultados obtenidos ofrecen actividades catalíticas bastante similares, aunque cabe destacar que el catalizador preparado a partir de acetato posee una velocidad de reacción más lenta que los otros dos. Estos resultados concuerdan con lo obtenido en quimisorción de CO, donde los catalizadores con 1%wt. Pd preparados con acetato presentan una dispersión menor al 30%, mientras que los otros poseen dispersiones mayores al 40%. En consecuencia, un mayor número de centros catalíticos disponibles donde puede tener lugar la reacción.

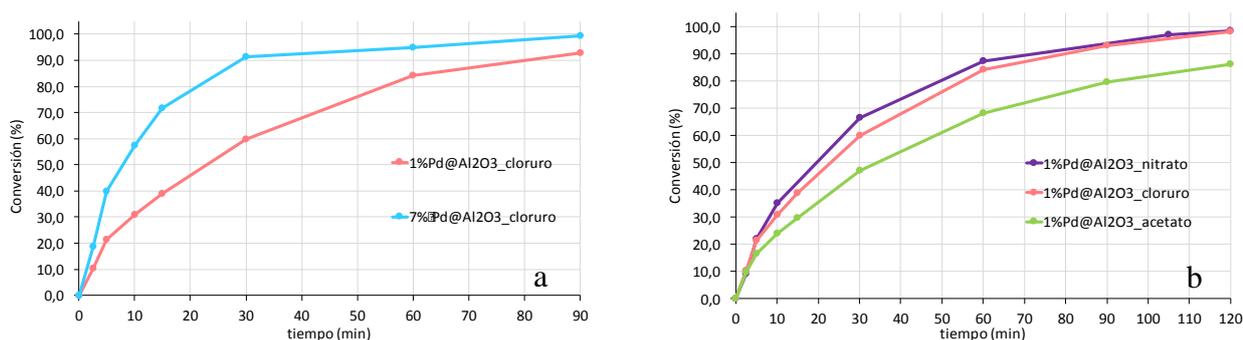


Figura 1: Conversión bromatos vs. tiempo.

Los resultados catalíticos de los catalizadores con 7%wt. Pd no presentaron grandes diferencias entre sus actividades al igual que sucedía con los de 1%wt. Pd. Sin embargo, se puede observar que el catalizador preparado con PdCl₂ posee una velocidad menor, similar al preparado con Pd(OAc)₂, siendo en este caso el catalizador preparado con Pd(NO₃)₂ el que ofrece mejores resultados. La caracterización in situ mediante XAFS reveló que todos ellos presentan distancias Pd-Pd similares al Pd metálico. Además, los preparados con acetato y nitrato presentan números de coordinación Pd-Pd altos (nanopartículas de mayor tamaño), mientras que los preparados con cloruro presentan números de coordinación Pd-Pd menores pero exhiben restos de cloro en su esfera de coordinación, atribuidos a la no completa eliminación del precursor. Este hecho puede explicar su menor velocidad de reacción. Finalmente, se emplearon catalizadores bimetálicos 7%wt. Pd y 2.5%wt. Ag preparados con distintos métodos, buscando la posibilidad de un efecto sinérgico entre los metales que aumentará la actividad catalítica de los catalizadores. Los resultados no ofrecieron una mejora catalítica respecto al catalizador monometálico (Pd).

4. Conclusiones

La reducción catalítica de BrO₃⁻ con H₂ utilizando catalizadores de Pd soportado sobre alúmina se plantea como una opción sostenible para la eliminación de estos contaminantes en agua. La cantidad de Pd y el precursor utilizado determinan la actividad catalítica, siendo el precursor óptimo el Pd(NO₃)₂. Además, entre los contenidos de Pd estudiados es el de 1%wt. Pd el que ofrece una mayor actividad por mol de Pd.

Referencias

1. World Health Organization, Bromate in drinking water, World Health Organization Press, Geneva, 2005
2. H.S. Weinberg, C.A. Delcomyn, V. Unnam, Environ. Sci. Technol. 37 (2003) 3104-3110.
3. A.E. Palomares, C. Franch, T. Yuranova, L. Kiwi-Minsker, E. García-Bordeje, S. Derrouiche, Appl. Catal. B-Environ 146 (2013) 186-191.

Supported chloroperoxidase on 2D zeolite as heterogeneous catalyst for the oxidation of propargyl alcohols

J.M. Carceller,^a Maria Mifsud,^a A. Corma,^a Sara Iborra^{*a}

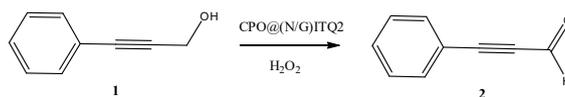
^aUniversity polytechnic, Valencia, Spain

*Corresponding author: siborra@itq.upv.es

1. Introduction

α,β -Acetylenic carbonyl compounds are highly important precursors for the synthesis of various bioactive compounds and have a wide range of applications in medicinal chemistry (1). A variety of oxidation systems have been traditionally employed to perform the oxidation of propargyl alcohols to carbonyl compounds. However, due to the presence of an oxidizable function (alkyne group) and the instability of the produced carbonyl compound in the reaction systems, the selectivity to the target carbonyl compound are usually low. Moreover these methodologies require the use of expensive reagents, volatile organic solvents and produce environmentally pernicious wastes. Nowadays environmental concerns are growing and the industry need greener oxidation methods based on the use of dioxygen or hydrogen peroxide as the terminal oxidant. In this sense, the capacity of enzymes for highly (stereo-)selective transformations under mild, aqueous conditions promise a host of improvements compared to standard organic methods. (2) Nevertheless, enzymes are expensive and difficult to reuse in their water-soluble form, however their immobilization onto a solid support can overcome these limitations.

Chloroperoxidase from *Caldoromyces fumago* (CPO) is a versatile heme peroxidase that exhibits halogenase and peroxidase activity able to catalyze a great scope of reactions (3). In this work, CPO has been electrostatically and covalently immobilized on a modified 2D zeolite (ITQ-2) for first time. The catalytic activity of the supported enzyme was tested taking as reaction model the oxidation of 3-phenylprop-2-yn-1-ol (**1**) using hydrogen peroxide as terminal oxidant, to obtain selectively the corresponding phenylpropargyl aldehyde (**2**) (Scheme 1). Particularly, phenylpropargyl aldehyde is an important platform molecule useful in the synthesis of fine chemicals like cardiovascular drugs (4).



Scheme 1

2. Experimental

The synthesis of ITQ-2 zeolite with a Si/Al= ∞ was performed according to reference (5). The ITQ-2 zeolite was functionalized postsynthesis with amino groups (N-ITQ-2) by treating the zeolite with a 3-amino-propyltriethoxysilane (APS) in toluene at 120°C during 24 h. G-ITQ-2 zeolite was prepared by treating N-ITQ-2 with a solution of glutaraldehyde (10%) in phosphate buffer (PBS) at pH=7 during 24h at room temperature. Characterization of N-ITQ-2 and G-ITQ-2 were performed by elemental analysis and FTIR.

Protein immobilization has been performed by stirring for 24h, 50 μ L of CPO in 5mL of PBS at pH= 5,5 (100mM) and 50 mg of support (N-ITQ-2 or G-ITQ-2) to achieve electrostatic (CPO@N-ITQ-2) or covalent enzyme immobilization (CPO@G-ITQ-2) respectively. The catalytic activity of supported enzymes were determined by doing the reaction in 10 mL of PBS (pH= 5,5; 100mM) , 10 mM of substrate , 50 μ L CPO and H₂O₂ (20mM) which is added with a flow rate of 10 μ L/min at 25°C during 3hours.

3. Results and discussion

ITQ-2 zeolite is an excellent support for the immobilization of enzymes, since its structure is formed by individual layers of ≈ 2.5 nm of thickness, exhibiting a high external surface area (>700 m²/g). For immobilizing the enzyme, ITQ-2 zeolite was functionalized first with amino groups by reaction with APS, yielding the material N-ITQ-2. The N-ITQ-2 was subsequently reacted with glutaraldehyde to obtain G-ITQ-2 which contains aldehyde functional groups on their surface. Two different kinds of immobilization, electrostatic and covalent, were performed with N-ITQ-2 and G-ITQ-2 supports respectively. For electrostatic immobilization, different pHs were tested and the results showed that the optimum pH was 5.5. Considering that the isoelectric point of this protein is 4, under these conditions the protein is negatively charged and the enzyme will be interacting with the positively charged amino groups of the support (N-ITQ-2). Under these conditions, the degree of immobilization determined was 82%. On the other hand the enzyme was covalently bonded to the support through imine bonds by reacting the aldehyde groups of G-ITQ-2 with the amino groups of the enzyme. In this case the degree of enzyme immobilization was lower (72 %).

Catalytic activity: First the CPO/substrate and H₂O₂/substrate molar ratios were optimized using the free enzyme. Under optimized reaction conditions the oxidation of alcohol **1** was performed in the presence of CPO@N-ITQ-2 showing that the catalytic activity was very low, reaching only 1.2 % yield of the propargyl aldehyde. These results can be attributed to the existence of steric hindrances for the interaction of the substrate with the heme group of the enzyme as consequence that the carboxylate groups of the enzyme (that intervene in the electrostatic interaction) are located at the same side of the heme group of the enzyme (6). However, the covalently immobilized (CPO@G-ITQ-2), showed considerably superior activity, achieving 75 % yield of the propargyl aldehyde (**2**) (100 % selectivity) after 3h. These results appear to indicate that the amino groups of the lysines on enzyme surface (Lys 112, Lys 145, Lys 211) form imine bonds with the support leaving good accessibility of the substrate to the heme group of the protein. These results are comparable to those obtained previously for the oxidation of **1** using the soluble enzyme *laccase* in the presence of nitroxyl radical mediators (7). However our catalytic system present important advantages, such as the use of a green solvent (water) and oxidant (H₂O₂) producing water as the only by product. Finally, the reuse of the CPO@G-ITQ-2 was performed under identical conditions and the result showed that the catalyst maintain 70 % of their initial activity.

4. Conclusions

CPO has been electrostatic and covalently immobilized with good success on the 2D ITQ-2 zeolite for first time. The results showed that electrostatic immobilization lead to a low enzymatic activity for the oxidation of the propargylic alcohol **1**, due to the existence of steric hindrances. The covalently anchored CPO shows good catalytic activity, achieving 75 % yield (100% selectivity) of the corresponding propargyl aldehyde under milder and greener conditions than previously reported enzymatic systems. Moreover, after reuse, the catalyst maintains 70 % of their initial activity.

References

1. A. Basak, H.M. Bdour, J.C. Shain, S. Mandal, K.R. Rudra, S. Nag, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 10 (2000) 1321-1323
2. M. Poliakoff, J. M Fitzpatrick, T. R. Farren, P. T. Anastas, *Science*. 297 (2002) 807-810
3. M.P.J. van Deurzen, F. van Rantwijk, R. A. Sheldon, *Tetrahedron* 53 (1997) 13183-13220
4. A. Zanka, R. Uematsu, Y. Morinaga, H. Yasuda, H. Yamazaki, *Org. Proc. Res. Dev.* 3 (1999) 389–393
5. U. Diaz, *Chemical Engineering Volume 2012*, 35 pages
6. J. Aburto, M. Ayala, I. Bustos-Jaimes, C. Montiel, E. Terrés, J.M. Domínguez, E. Torres, *Microporous and Mesoporous Materials* 83 (2005) 193-200.
7. C. Zhu, Z. Zhang, W. Ding, J. Xie, Y. Chen, J. Wu, X. Chen, H. Ying, *Green Chem.* 16 (2014),1131-1138

Supramolecular Solid Catalyst Al-ITQ-HB: Remarkable Acceleration of Organic Reactions

Sergio Rojas-Buzo,^a Pilar García-García,^{a*} and Avelino Corma^{a,b*}

^aInstituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Valencia, Spain

^bKing Fahd University of Petroleum and Minerals, Dhahran, Saudi Arabia

* Corresponding authors: pgargar@itq.upv.es, acorma@itq.upv.es

1. Introduction

Stabilization and activation of molecules in supramolecular cage compound has recently been attracting considerable attention in the field of host-guest chemistry.¹ Scientists have identified the dual role of enzymes in promoting reactions through active site performance together with many elusive and cumulative non-covalent bond interactions, resulting in excellent catalytic systems that promote biochemical transformations in aqueous systems and under very mild reactions conditions. In this regard, we have recently developed a novel metal-organic hybrid supramolecular material, Al-ITQ-HB,² which exhibits excellent abilities in mimicking enzyme-type catalysis. Here, we report the remarkable ability of Al-ITQ-HB for rate acceleration of the cyanosilylation reaction of ketones and also for the selective synthesis of benzimidazole compounds.³

2. Experimental

General procedure for the synthesis of benzimidazoles: Al-ITQ-HB (8.0 mg, 0.03 mmol, 30 mol%) was placed in a 2 mL glass vessel. Diamine (0.1 mmol) and aldehyde (0.1 mmol) were then added. The vessel was sealed and purged with an O₂ balloon (1 atm). Acetonitrile (0.2 mL) and water (0.2 mL) were then added and the mixture was left to stir vigorously at room temperature for the corresponding time.

General procedure for the cyanosilylation of ketones: The mesoscopic hybrid material Al-ITQ-HB (0.025 mmol, 0.5 mol%) was placed in 10 mL glass vessel. Ketone (5.08 mmol), TMSCN (6.10 mmol), and dodecane (0.43 mmol) were then added. The mixture was left to stir vigorously at room temperature.

3. Results and discussion

In a continuing effort to better understand the enzyme-like behavior of the hybrid Al-ITQ-HB and explore its application as a catalyst for organic synthesis, we sought to investigate its ability in the synthesis of 2-substituted benzimidazoles from o-phenylenediamines and aldehydes.

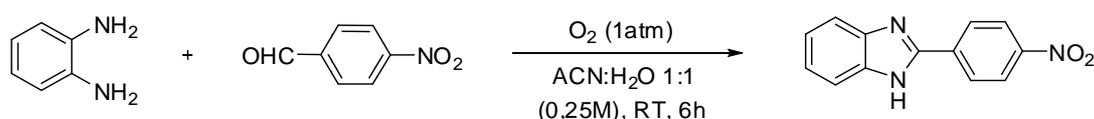


Figure 1. Synthesis of benzimidazole by using p-NO₂-benzaldehyde and o-phenylenediamine.

In the presence of 6 mol% of Al-ITQ-HB the desired product was formed selectively at room temperature in 94% yield for a model substrate. Other heterogeneous catalyst with similar structure such as MIL-53 (Al)

and $\text{Al}(\text{OH})(\text{OAc})_2$ only give benzimidazole in lower yield. Moreover, Al-ITQ-HB, could be recovered and reused in three runs without loss of yield product.

On the cyanosilylation reaction, we used acetophenone as a model ketone substrate to investigate the effect of hydrophobic Al-ITQ-HB. As shown in Figure 2, a loading of as low as 0.5 mol% was sufficient in promoting the reaction efficiently. However, other similar catalyst such as MIL-53 (Al), $\text{Al}(\text{OH})(\text{OAc})_2$ or 4-heptylbenzoic acid, did not promote the transformation substantially. Moreover, Al-ITQ-HB is stable and can be recovered and reused. The average chemical yield for eight consecutive runs was 97%, which gives for a turnover number of 388, clearly demonstrating the practical recyclability of this catalyst.

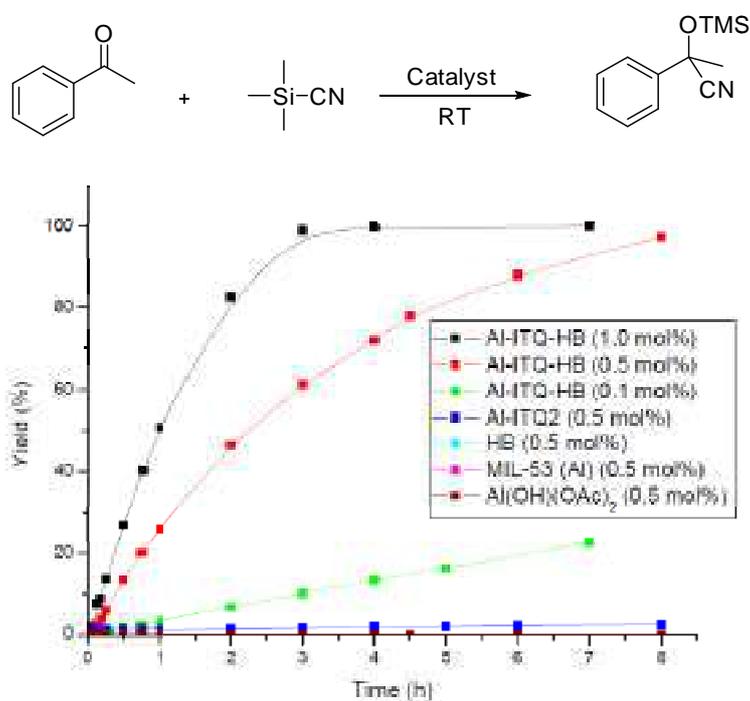


Figure 2. Cyanosilylation reaction of acetophenone with trimethylsilyl cyanide.

4. Conclusions

Al-ITQ-HB, which can be prepared by one single operation from commercially available and cheap starting materials, efficiently catalyzes the synthesis of benzimidazoles and the cyanosilylation reaction of carbonyl compound. The catalyst shows chemical stability and could be recovered and reused for several reaction cycles without loss of reactivity. These results clearly exhibit the promising ability of supramolecular metal-organic Al-ITQ-HB as a catalyst in organic synthesis, especially for fine chemicals synthesis. The effective combination of both the weak Lewis acids and the hydrophobic pockets in the solid can be responsible for the excellent catalytic activity.

References

1. C. J. Brown, F.D. Toste, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *Chem. Rev.* **115** (2015) 3012-3035.
2. P. García-García, J. M. Moreno, U. Díaz, M. Bruix, A. Corma, *Nat. Commun.* **7** (2016) 10835.
3. S. Rojas-Buzo, P. García-García, A. Corma, *ChemCatChem.* (2017).

Kinetic modeling of the simultaneous etherification of ethanol with C₄ and C₅ olefins over Amberlyst™ 35

R. Soto, C. Fité*, E. Ramírez, R. Bringué and F. Cunill

Chemical Engineering and Analytical Chemistry Department, University of Barcelona, 08028-Barcelona, Spain.

*Corresponding author: fite@ub.edu

1. Introduction

Mechanisms, kinetics and thermodynamics of reactions determine the product distribution and, therefore, they are key factors for setting industrial operating conditions and understanding the catalytic behavior. Due to the potential use of tertiary alkyl ethers as fuel additives, their formation kinetics is of special interest. Hitherto, several studies have been devoted to the kinetics of isolated liquid-phase formation of analogous ethanol-based tertiary ethers over acidic ion-exchange resins. Fité et al. presented an Eley-Rideal (ER) mechanism for the synthesis of ethyl *tert*-butyl ether (ETBE) from isobutene (IB) and ethanol (EtOH).¹ Linnekoski and Krause proposed a Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) mechanism for the synthesis of *tert*-amyl ethyl ether (TAEE) from isoamylenes (IA) and EtOH.² However, to the best of our knowledge, there is a lack of information about detailed kinetic studies regarding the simultaneous production of tertiary ethers as ETBE and TAEE. Since a considerably large number of combinations of kinetic expressions could be proposed for such a reaction system, and in order not to dismiss a good candidate model, to conduct a systematic kinetic analysis is advisable, where all combinations of possible rate expressions are considered. Then, model selection and model averaging can be applied to obtain a reliable kinetic model.³ From this perspective, the aim of this work is to study the kinetics of the simultaneous liquid-phase synthesis of ETBE and TAEE from a pure isoolefins feedstock and EtOH over Amberlyst™35 (A-35).

2. Experimental

The experimental setup consisted of a 200 mL stirred tank batch reactor. The explored range of temperature was 323-353 K. The initial reaction mixture was composed of IB, IA and EtOH. The initial molar ratios of alcohol to olefins ($R_{A/O}^{\circ}$) and of IB to IA (R_{C_4/C_5}°) were both varied from 0.5 to 2. As the catalyst, dry A-35 was used. Samples from the reaction mixture were periodically analyzed by GC-MS.

3. Results and discussion

Preliminary experiments were carried out at $R_{A/O}^{\circ}=1$, $R_{C_4/C_5}^{\circ}=1$ and 353 K to determine the experimental conditions for which effects of internal and external mass transfer and catalyst load can be neglected. Such effects can be discarded in the particle size range 0.25-0.4 mm, at stirring speed higher than 600 rpm and using catalyst loads up to 2 g. Under these conditions, a set of 21 experiments, including replicates, were carried out. Figure 1 plots examples of the obtained mole evolution profiles. In the kinetic analysis, activities were considered instead of concentrations due to the non-ideality of the system, caused by the presence of EtOH. Based on the general form of Eq. 1, a total number of 9,228 kinetic models were fitted to the experimental rate data (r_i) by non-linear regression using a MATLAB script. These kinetic models were derived from the combination of possible rate equations under the assumption of the same adsorption term in each model.

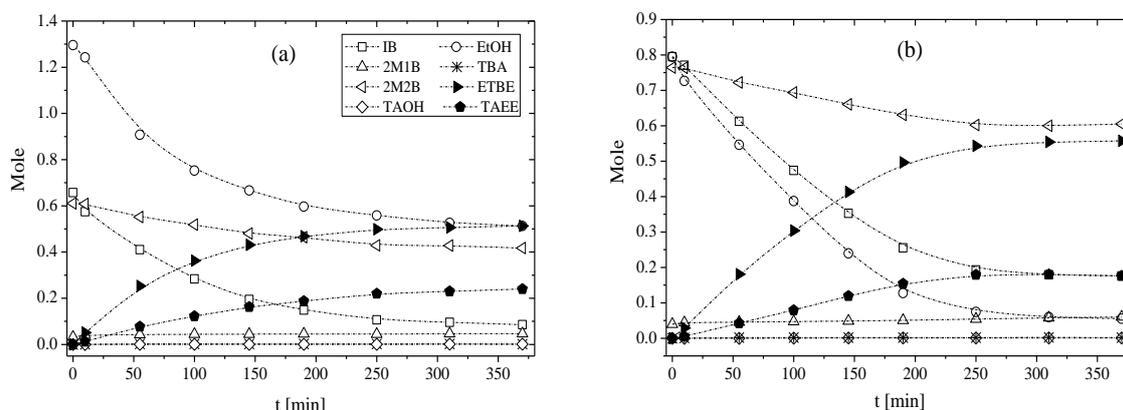


Figure 1. Mole evolution profiles obtained at: (a) 353.5 K, $R^o_{A/O}=1$, $R^o_{C4/C5}=1$, 0.29 g A-35; (b) 342.8 K, $R^o_{A/O}=0.5$, $R^o_{C4/C5}=1$, 0.41 g A-35.

$$r_i = \frac{\{\text{Kinetic term}\}_i \cdot \{\text{Driving force}\}_i \cdot \{\text{Resin-medium affinity}\}}{\{\text{Adsorption term}\}^{n_i}} \quad (1)$$

Model selection and model averaging were applied to the best models obtained, in terms of sum of squares of residuals. Eqs. 2–4 were the final models obtained for the synthesis of ETBE, global formation of TAE and isomerization reaction of IA, respectively.

$$r_{ETBE} = r_{R1} = \frac{k'_{R1} (a_{IB} a_{EtOH} - a_{ETBE} / K_{R1}) \psi}{(a_{EtOH} + K'_{ETBE} a_{ETBE} + K'_{TAE} a_{TAE})^2} \quad (2)$$

$$r_{TAE} = r_{R2} + r_{R3} = \frac{[k'_{R2} (a_{2M1B} a_{EtOH} - a_{TAE} / K_{R2}) + k'_{R3} (a_{2M2B} a_{EtOH} - a_{TAE} / K_{R3})] \psi}{(a_{EtOH} + K'_{ETBE} a_{ETBE} + K'_{TAE} a_{TAE})^2} \quad (3)$$

$$r_{2M2B} = r_{R4} - r_{R3} = \frac{[k'_{R4} (a_{2M1B} - a_{2M2B} / K_{R4}) - k'_{R3} (a_{2M2B} a_{EtOH} - a_{TAE} / K_{R3})] \psi}{(a_{EtOH} + K'_{ETBE} a_{ETBE} + K'_{TAE} a_{TAE})} \quad (4)$$

The obtained apparent activation energies for ETBE formation from IB and EtOH, TAE formation from 2M1B and EtOH, TAE formation from 2M2B and EtOH, and IA double bond isomerization were 72.8 ± 1.4 , 74.9 ± 2.8 , 81.2 ± 2.2 and, 76.5 ± 7.2 kJ/mol, respectively. These values are in good agreement with those quoted in literature for the isolated ETBE and TAE formation systems.^{1,2} Obtained models include the term ψ accounting for the interaction between the resin and the reaction medium. 2M1B has been found to be more reactive with EtOH than 2M2B. From the estimated activation energies values, it has been found that an Eley-Rideal mechanism is more likely to occur than a LHHW mechanism in the etherification reactions.

4. Conclusions

The proposed methodology has been proved to be useful for obtaining reliable kinetic models for the reaction system considered. Estimated values of the apparent activation energies are similar to those of the isolated etherification reactions. The more plausible mechanism of the reactions considered is an Eley-Rideal type.

References

1. C. Fité, M. Iborra, J. Tejero, J.F. Izquierdo, F. Cunill, Ind. Eng. Chem. Res. 33 (1994) 581-591.
2. J.A. Linnekoski, A.O.I. Krause, L.K. Rihko, Ind. Eng. Chem. Res. 36 (1997) 310-316.
3. F.E. Turkheimer, R. Hinz, V.J. Cunningham, J. Cereb. Blood Flow Metab. 23 (2003) 490-498.

Aerobic homocoupling of methyl benzoate with catalytic Pd nanoparticles by direct C-H functionalization.

Francisco Javier Escobar*, Patricia Concepción, María J. Sabater, Avelino Corma

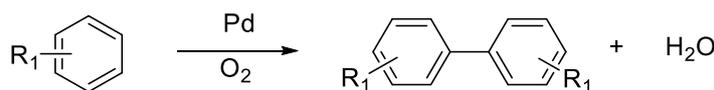
Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC). Universitat Politècnica de València.

Avenida de los Naranjos s/n, 46022 Valencia (Spain)

**Corresponding author: fraesbe5@itq.upv.es*

1. Introduction

Currently, many different reactions pathways for the C-C bond formation have been established through well-known coupling reactions (vs. Suzuki, Sonogashira, etc...) by using organic halide and organometallic compounds in the presence of Pd catalysts¹. However these synthetic strategies have inconveniences such as the generation of huge amounts of chemical wastes. A promising way to solve this issue would be by direct C-H functionalization of the aromatic substrate using molecular oxygen as oxidant. In this case, the coupling of arenes by double C-H activation would avoid the use of organic halides hence reducing the amount of waste whereas the only byproduct would be water (Scheme 1).



Scheme 1. Reaction scheme for the oxidative arene homocoupling.

In this work we will show that heterogeneous supported Pd(OH)₂ catalyzed the oxidative homocoupling of methyl benzoate by using molecular oxygen without the need of any other additives, solvents or re-oxidants as an example of true efficiency and atom economy.

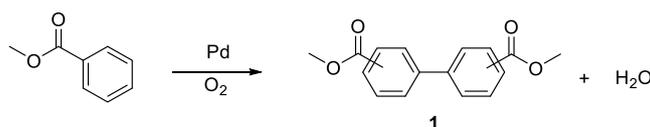
2. Experimental

The catalyst was prepared according to the method described elsewhere². Catalytic testing was performed in a glass reactor equipped with a manometer and stirred magnetically. The reactor vessel was modified to allow pressurization and extraction of liquids through a gas-tight needle. First the catalyst (1% molPd) was incorporated into the reactor and then the substrate (7,34mmol) was added. The reactor was flushed three times with O₂ and then pressurized at 10 bar as stated by the pressure gauge. The reaction mixture was stirred at 750 r.p.m. and 180 °C for 24h. The reaction was monitored by GC. The gas chromatograph was equipped with a FID detector and a 30m HP-5 capillary column.

3. Results and discussion

Based on the work of Ishida² on the oxidative coupling of dimethyl phthalate, a series of Pd(OH)₂ catalysts on different supports were prepared, by using different experimental pre-treatments: a) drying at 80°C, b) calcination under air at 300°C, c) both drying at 80°C under air and calcination at 300 °C. In this case and in close similarity to the results of Ishida² a higher biaryl formation could be obtained on the as prepared dried catalysts. From these results, our study was performed on as-prepared samples, dried at 80°C, without further calcination. Under these conditions, Pd ions should exist as oxy-hydroxy Pd²⁺ species, a metal species

that we expected to be easily modified according to the pre-treatment conditions (prior to the catalytic test). In fact, we found that the best catalytic results were obtained when the catalyst was submitted to a pretreatment consisting of three cycles of N₂ flow at 120°C for 1h followed by 40min in vacuum (10⁻¹mbar) at 70°C. From these preliminary results, different palladium based catalysts were screened in order to identify the best metal based catalysts to accomplish the homocoupling reaction of methylbenzoate to afford the biphenyl derivative **1** (Scheme 2). The most important results obtained with a series of heterogeneous metal catalyst are shown in table 1.



Scheme 2. Scheme for the O₂ assisted homocoupling reaction of methylbenzoate

Table 1. Catalytic performance of 5%wt.Pd-supported catalysts for the O₂ assisted coupling of methyl benzoate at 10bar.

Entry	Catalyst	C(%)	Dimer Yield ^a %	S ^b (%)	Balance%	TOF ^c (h ⁻¹)	TON ^d
1	Pd/Al ₂ O ₃	3.3	2.6	79.8	99.4	--	--
2	Pd/MgO	2.2	0.6	100	98.4	--	--
3	Pd/SiO ₂	<0.3	--	--	--	--	--
4	Pd/C	2.4	1.6	100	94.2	--	--
5	Pd/TiO₂	18.4	14.8	81.0	97	0.27	20
6	Pd/m-ZrO₂	19.5	15.5	84.2	97	0.51	21
7	Pd/t-ZrO ₂	14.0	10.7	79.5	98.6	0.23	14
8	Pd/CeO ₂ -Rh	24.4	10.1	41.4	96	0.42	25
9	Pd/CeO ₂ -nano	14.2	13.5	95	103	0.27	14

a) yield to all biaryl isomers ; b) selectivity to biaryl products ; c)TOF (mol of biaryl x mol of Pd⁻¹ x h⁻¹); d)TON (mol of methyl benzoate converted after 24h x mol of Pd⁻¹)

As shown in table 1, very low yields to the dimer have been obtained when using Al₂O₃, SiO₂, C (commercial sample-20%wt Pd) and MgO as supports, while the catalytic activity notably improved using TiO₂, ZrO₂ (both monoclinic ,m-ZrO₂, or tetragonal ,t-ZrO₂, crystal phase) and CeO₂ (supplied by Rhodia ,CeO₂-Rh, or Nanoscale ,CeO₂-nano) as supports. As can be observed, benzoic acid is favored on CeO₂ supplied by Rhodia. Using ZrO₂ as support, a slight higher biaryl formation has been obtained on the monoclinic ZrO₂ phase. In view of our results, we concluded that the best catalytic performance has been achieved on Pd/m-ZrO₂ catalyst with TOF of 0.51 h⁻¹ and a total yield to biaryl formation of 15.5%.

4. Conclusions

This work shows that the oxidative homocoupling of methyl benzoate in the sole presence of O₂ can be performed without the need of solvents, co-catalyst or additives. The results showed that the effect of mild thermal treatments are crucial for the generation of the active sites.

References

1. Lunxiang, J. Liebscher, Chem. Rev. 107 (2007) 133-173.
2. T. Ishida, S. Aikawa, Y. Mise, R. Akebi, A. Hamasaki, T. Honma, H. Ohashi, T. Tsuji, Y. Yamamoto, M. Miyasaka, T. Yokoyama, M. Tokunaga, ChemSusChem 8 (2015) 695-701.

Synthesis of γ -lactones *via* carboesterification using copper–manganese heterogeneous catalysts

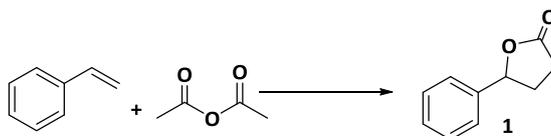
Ferran Sabaté,^{a,*} Maria J. Sabater,^a Avelino Corma^a

^aInstituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València – Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Av. de los Naranjos s/n, 46022, València, España

*Corresponding author: fersafor@doctor.upv.es

1. Introduction

γ -Lactones have a prominent role as building blocks for important pharmacological molecules as well as for biological active molecules such as antibiotics, HIV-1 inhibitors, etc.¹ Moreover, because of their pleasant odor, they are used as ingredients in perfumes or food additives². γ -Lactones are usually obtained from linear organic substrates such as carboxylic acids, hydroxyl nitriles, keto esters and so on, through different synthetic ways³. Among them, the intermolecular oxidative [3 + 2] cycloaddition between alkenes and anhydrides has recently been described to afford good results of activity and selectivity starting from simple available substrates and stoichiometric amounts of bases and oxidants (Scheme 1)^{4,5}.



Scheme 1 Synthesis of γ -lactone **1** from styrene and acetic anhydride through a carboesterification reaction

Besides the use of additives, the difficulty in recovering and isolating the γ -lactone product are serious inconveniences that must be taken into account. For these reasons the use of a heterogeneous catalyst that allows an easy recovery, regeneration and ulterior reuse is highly desirable. In this context we present here the use of a copper-manganese based oxide for the synthesis of γ -lactone **1**. The catalyst afforded moderate yields of compound **1** under catalytic conditions avoiding the stoichiometric use of oxidants together with a strong inhibition of the competing polymerization reaction.

2. Experimental

Catalytic experiments were conducted at 70 or 120°C during 2h and atmospheric air pressure using a glass reactor equipped with a magnetic stirrer and a microsampling system that allows the extraction of reaction samples at regular reaction times. Reaction samples were analysed by gas chromatography using a HP-5 capillary column. Typical reaction conditions were: 0.25mmol of styrene, sodium acetate (1 equiv.), bromide lithium (0.2 equiv.), dodecane as internal standard and the catalyst (15mg) in Ac_2O (1.2mL).

3. Results and discussion

A series of copper based catalysts (1,66% and 5% wt) deposited on a manganese-based support (MnO_2)⁶ were essayed in the reaction for forming γ -lactone **1** from styrene and acetic anhydride as model reaction (Scheme 1). The most interesting results are collected in Table 1.

Table 1 Catalytic results for forming γ -lactone 1

	Catalyst	Temperature (°C)	Time (h)	Conversion (%) ^a	Yield (%) ^b
1	MnO ₂	120	2	70	14
2	Cu(5%)/MnO ₂	120	1	59	35
3	Cu(1.66%)/MnO ₂	120	1	60	20
4	Cu(5%)/MnO ₂	70	1	12	-
5	Cu(1.66%)/MnO ₂	70	1	11	-

a) Conversion (%) was calculated by GC on the initial amount of styrene, b) Yield (%) was calculated by GC on the amount of styrene transformed.

Preliminary results obtained with MnO₂ as catalyst showed moderate conversion values albeit giving low selectivity values due to the fast styrene polymerization under these reaction conditions (entry 1, Table 1). The incorporation of Cu on the support afforded higher yields of the desired γ -lactone 1, being the temperature a crucial factor in the reaction (entries 2-5, Table 1). After filtration and exhaustive washing with isopropanol the catalyst could be recovered being submitted to a subsequent regeneration treatment. The latter consisted of calcination at 400°C for 3 hours under air, after that the catalyst could be reused with a slight decrease of activity and selectivity (Figure 1).

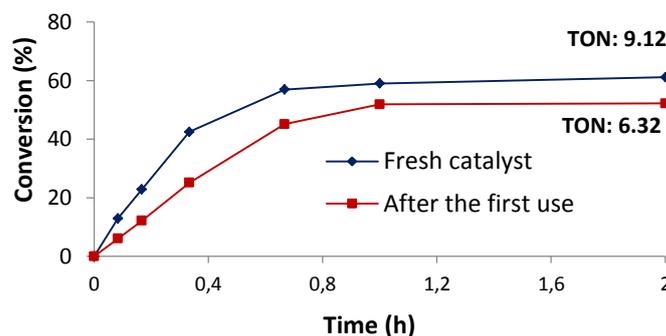


Figure 1: Evolution of the catalytic transformation of styrene into lactone 1 with time over fresh and reused Cu(5%)/MnO₂

4. Conclusions

A dispersion of copper on a microporous MnO₂ support allowed us to undertake the synthesis of the model compound γ -lactone 1 under atmospheric air pressure conditions. Several tests have demonstrated the importance of this synthetic heterogeneous procedure provided the strong inhibition towards the styrene polymerization under these reaction conditions. Ongoing research involves the improvement of the catalytic results and the optimization of the Cu/MnO₂ catalyst.

References

1. K.Shimi, H.Ui, H.Suzuki, H.Hatano, *et.al.*, *J.Antibiot.* 58(1) (2005) 50 – 55
2. R.C.Cooke, D.L.Capone, K.A.Leeuwen, G.M.Elsey, M.A.Sefton, *J. Agric. Food Chem.* 57 (2009) 2462–2467
3. M.Neumeyer, R.Brückner, *Eur. J. Org. Chem.* (2016) 5060–5087
4. L.Huang, H.Jiang, C.Qi, X.Liu, *J.AM.CHEM.SOC.* 132 (2010) 17652 – 17654
5. L.Wu, Z.Zhang, J.Liao, J.Li, W. Wua, H. Jiang, *Chem.Commun.* 52 (2016) 2628 – 2631
6. J.Zhang, X.Meng, C.Yu, G.Chen, P.Zhao, *RSC Adv.* 5 (2015) 87221 – 87227

Products from Carbon Dioxide Hydrogenation by ASPEN PLUS

Winatda Prachumsai^a, Kawiñ Simawattana^a, Nattaphone Yuchomyat^a, Suwat —

Paetaisong^a, Wuttipatr Ruangsri^a, Dang-Saebea^a, Suttichai Assabumrungrat^b, Soipatta

Soisuwan^{a,*}

^aDepartment of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Burapha University, Chonburi, Thailand

^bCenter of Excellence in Catalysis and Catalytic Reaction Engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Patumwan District, Bangkok, 10330, Thailand

*Autor principal: soipatta@eng.buu.ac.th

1. Introduction

Carbon dioxide accumulation is a major cause of global warming which highly impacts to the environment. The carbon dioxide can transfer to valuable molecules such as methanol and dimethyl ether (DME). Products from carbon dioxide hydrogenation were simulated by ASPEN PLUS program based on total Gibb minimization. The equilibrium of chemical reactions i.e. carbon dioxide hydrogenation to CH₄, to C₂H₆, to CH₃OH (methanol) and to CH₃OCH₃ (Dimethylether) were simulated simultaneously with reverse water gas shift reaction producing carbon monoxide and water. When the equilibrium state in a reacting system depends on multiple independent chemical reactions, the equilibrium compositions can be found by a direct extension of methods developed for single reactions. Total Gibb energy of the close system at constant temperature and pressure must decrease during an irreversible process and that the condition for equilibrium is reach when total Gibb energy attains its minimum value and its differential is zero [1].

$$(G^t)_{T,P} = g(n_1, n_2, n_3, \dots, n_N) \quad (1)$$

$$dG^t(n_1, n_2, n_3, \dots, n_N) = 0 \quad (2)$$

Three groups of carbon dioxide hydrogenation, providing difference in products i.e. i) methane, ethane, carbon monoxide, methanol, ii) carbon monoxide, methanol and iii) methanol, are stated in our problem. The problem is to determine the set of n_i which minimize G^t for specified temperature and pressure. The standard solution is based on the method of Lagrange's undetermined multipliers (λ_k) ($\lambda_k=1, 2, \dots, w$) and new function F is formed by addition G^t where a_{ik} is the number of atom of the k^{th} element present in each molecule of chemical species i and A_k is the total number of atomic masses of the k^{th} element in the system as shown in equation 3.

$$F = G^t + \sum_k \lambda_k (\sum_i n_i a_{ik} - A_k) \quad (3)$$

The minimum value F and G^t can be determined when all of partial derivatives are zero $\left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j}$. Thus the derivative is equal to zero as equation 4.

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} = \left(\frac{\partial G^t}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad (4)$$

$\left(\frac{\partial G^t}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j}$ is defined in a term of chemical potential μ_i which is given by equation 5 for gas-phase reactions and standard states for pure idea gases at pressure 1 bar, ($\mu_i = G_i^0 + RT \ln \left(\frac{f_i}{p^0}\right)$ equation 5) and $G_i^0 = \Delta G_{f_i}^0$ where $\Delta G_{f_i}^0$ is the standard Gibbs-energy change of formation for species i ($i = 1, 2, 3, \dots, N$). The fugacity

(\hat{f}_i) is eliminated in term of the fugacity coefficient ($\hat{f}_i = y_i \hat{\phi}_i P$) which y_i is mole fraction of species i and $\hat{\phi}_i$ is fugacity coefficient. The equation 6 can represent N equilibrium equations, one for each chemical species, while $\sum_k \lambda_k a_{ik}$ gives the number of w - materials balance equations. The number of equation is sufficient to determine all unknown so as to mole fraction of species (y_i) at equilibrium of each single reaction are obtained.

$$\Delta G_{fi}^0 + RT \ln \frac{y_i \hat{\phi}_i P}{p^0} + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad (5)$$

2. Experimental

ASPEN PLUS version 8.8 was employed to solve the problem. Three cases of chemical equilibrium reaction were simulated by ASPEN PLUS version 8.8 under various temperature and pressure ranging in the conditions of 150 to 300 °C and 1 to 60 bar. The molar ratio of carbon dioxide and hydrogen influent is 1:3 and the molar flow rate was 100 kmol/h. The input stream was heated up to reacting temperature at given pressure. The simulation was carried out in RGibb reactor. While all reactions are reach the thermodynamic equilibrium, %CO₂ conversions and product selectivities was calculated.

3. Results and Discussion

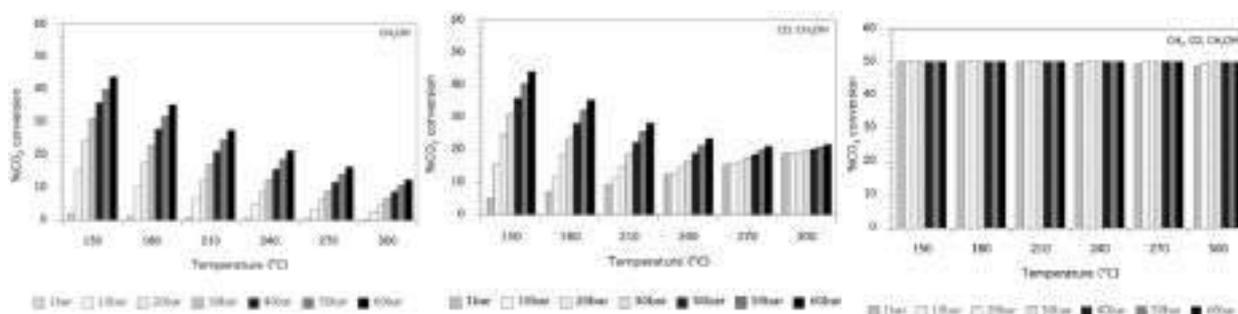


Figure 1 (%CO₂ conversion) Three cases of CO₂ hydrogenation under the condition ranging from 150 to 300 °C and 1 to 60 bar

The molar composition of the reactor effluent at thermodynamic equilibrium with compounds carbon dioxide, hydrogen, methane, methanol, carbon monoxide and water was simulated in three cases. The CO₂ conversion of methanation was found around 50% while increasing temperature and pressure and most of the products was selective to methane, whereas carbon monoxide and metanol were rarely formed. The %CO₂ conversion in the cases of methanol synthesis decreased while increasing temperature and pressure because the high exothermicity of methanol synthesis. The competitive effect between reverse water gas shift and methanol synthesis was high selective to carbon monoxide at atmospheric pressure. The pressure dependence on methanol synthesis occurred apparently during pressurizing system from 10 upto 60 bar and the selectivity of methanol increased up to 90%.

4. Conclusions

Thermodynamic equilibrium of methanol synthesis and other side reactions was significantly favor to methanol at high pressure and low temperature.

References

1. J.M. Smith, H.C. Van Ness, M.M. Abbott, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, 7th edition, 2005, Singapore

Reacción de meta-diisopropilbenceno sobre zeolitas de poro grande

Marisol Grande^a, Sara Pacheco^a, Joaquín Pérez Pariente^a, Enrique Sastre^{a*}

^a Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Madrid, España

*esastre@icp.csic.es

1. Introducción

Desde hace ya algunas décadas se han propuesto diversas reacciones modelo para caracterizar las propiedades físico-químicas de las zeolitas y materiales afines¹. Sin embargo, la síntesis de un gran número de nuevos materiales zeolíticos con estructuras muy variadas y la definición de conceptos nuevos en el campo de los tamices moleculares –como el de “porosidad jerarquizada”², por ejemplo-, ha ampliado enormemente la familia de este tipo de materiales y ha hecho necesario revisar la utilidad real de alguna de las reacciones modelo propuestas hace tiempo³.

Hace ya algunos años, se propuso la alquilación de meta-diisopropilbenceno (m-DIPB) con propileno como reacción modelo para caracterizar el tamaño de poro efectivo en tamices moleculares de poro grande⁴, estableciéndose una correlación entre la relación 1,3,5-/1,2,4-triisopropilbencenos y el volumen de poro vacío de los canales de los materiales estudiados. En otros estudios anteriores también se usaron diversas zeolitas, de poro medio y grande, para separar mezclas de isómeros aromáticos, DIPB entre ellos, obteniéndose una alta para-selectividad en algunos casos⁵.

En esta línea, el trabajo presentado aquí muestra un estudio preliminar de la reacción de transformación de m-DIPB empleando materiales zeolíticos como catalizadores para evaluar su posible utilización como reacción modelo para caracterizar propiedades ácidas y/o texturales de distintos materiales zeolíticos.

2. Experimental

Para ello se han estudiado dos series de muestras comerciales con distintas estructuras (FAU y BEA) y una serie de zeolitas beta sustituidas parcialmente con boro, sintetizadas en el laboratorio de acuerdo a procedimientos descritos en la literatura⁶. La reacción se ha llevado a cabo en un reactor de vidrio de lecho fijo, a presión atmosférica, recogiendo y analizándose, mediante cromatografía de gases, los productos de reacción a intervalos regulares de tiempo. Se han optimizado las variables de reacción estudiándose el efecto de la temperatura (entre 160 y 200 °C), la cantidad de catalizador y el flujo de alimentación del reactivo (W/F entre 0,63-3,79 g·h·mol⁻¹).

3. Resultados y discusión

Se han analizado diversos parámetros de reacción con el fin de tratar de obtener una correlación entre la estructura y las propiedades químicas de los catalizadores y sus prestaciones catalíticas. En concreto se han estudiado la diferencia en la actividad catalítica y las relaciones entre el isopropilbenceno y el 1,3,5-triisopropilbenzene (IP/TIPB), entre los productos de isomerización y los de craqueo (I/C) y la relación entre productos de isomerización y desproporcionación (I/D).

En la Figura 1A se presentan los resultados obtenidos al comparar la actividad catalítica de muestras de zeolita beta con parte del aluminio sustituido por boro, observándose un óptimo de conversión para valores intermedios del grado de sustitución, probablemente debido a que, para ese grado de sustitución

se consigue una relación óptima entre el número y al fuerza de los centros ácidos que intervienen en la reacción. En la Figura 1B se presentan los resultados de selectividad a los distintos tipos de productos (isomerización, desproporciónación o craqueo) obtenidos con distintas faujasitas comerciales. Se puede observar que las zeolitas que tienen centros de mayor fuerza ácida (FAU-760 y FAU-720) dan una mayor selectividad a productos de craqueo, mientras que la zeolita con mayor contenido de aluminio y menor fuerza ácida (FAU-400) da una mayor proporción de productos de desproporciónación, que es una reacción menos demandante que el craqueo.

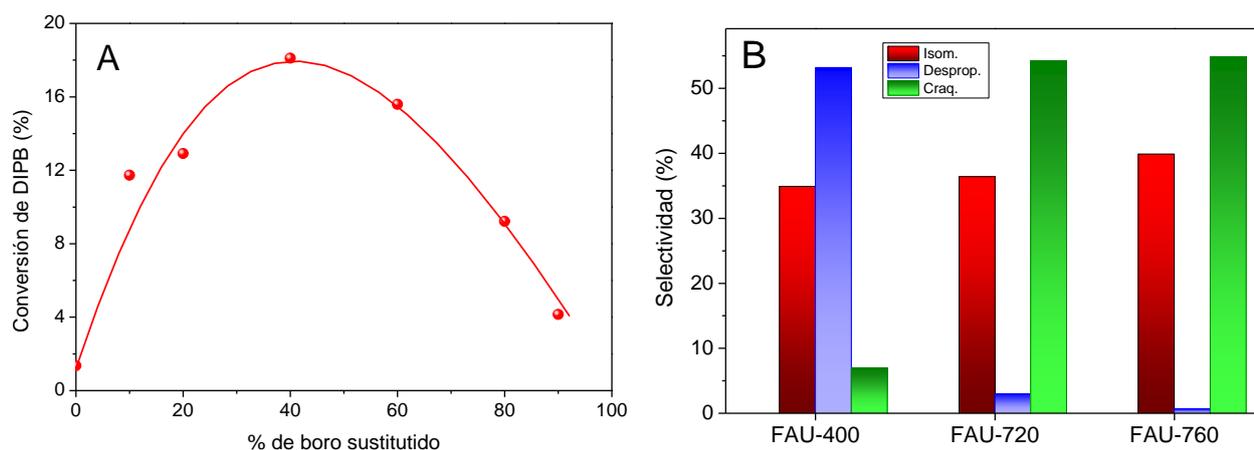


Figura 1. (A) Actividad catalítica de las zeolitas beta sustituidas parcialmente por boro. (B) Selectividad a los distintos tipos de productos con zeolitas faujasita comerciales (conversión de DIPB entre el 9 y el 14%). Experimental: 200 °C; W/F=1,8 g·h/mol.

4. Conclusiones

El estudio de la reacción de transformación de m-DIPB permite relacionar propiedades de acidez y estructura de diferentes zeolitas con sus prestaciones catalíticas.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado parcialmente por la Agencia Española de Investigación (AEI) y el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) mediante el proyecto MAT2016-77496-R (AEI/FEDER, UE) y por el Ministerio de Economía, Industria y Competitividad mediante el Proyecto MAT2015-65767-P.

Referencias

- (a) V.J. Frillette, W.O Haag, R.M. Lago, J. Catal. 67 (1981) 218-222. (b) J.A. Martens, M. Tielen, P.A. Jacobs, J. Weitkamp, Zeolites 4 (1984) 98-107. (c) J. Weitkamp, S. Ernst, R. Kumar, Appl. Catal. 27 (1986) 207-210. (d) J.A. Martens, J. Pérez-Pariente, E. Sastre, A. Corma, P.A. Jacobs, Appl. Catal. 45 (1988) 85-101
- M.S. Holm, E. Taarning K. Egeblad, C.H. Christensen, Catal. Today 168 (2011) 3-16
- (a) S.I. Zones, T.V. Harris, Microporous Mesoporous Mater. 35-36 (2000) 31-46. (b) J.R. Carpenter, S. Yeh, S.I. Zones, M.E. Davis, J. Catal. 269 (2010) 64-70
- (a) M.H. Kim, C.Y. Chen, M.E. Davis, en "Selectivity in Catalysis", ACS Symposium Series, vol. 517, capítulo 15, páginas 222-232. Washington, DC, 1993. (b) C.Y. Chen, S.I. Zones, A.W. Burton, S.A. Elomari, S. Svelle, Stud. Surf. Sci. Catal. 172 (2007) 329-332
- S. Namba, Y. Kanai, H. Shoji, T. Yashima, Zeolites 4 (1984)
- (a) M.A. Cambor, A. Corma, A. Misud, J. Pérez-Pariente, S. Valencia Stud. Surf. Sci. Catal. 105 (1997) 341-348. (b) O. Larlus, S. Mintova, S. T. Wilson, R.R. Willis, H. Abrevaya, T. Bein, Microporous Mesoporous Mater. 142 (2011) 17-25

Influencia del gas inerte en la síntesis de grafeno mediante el método CVD usando níquel como catalizador

A. Romero,^{a,*} J.L. Valverde,^a S. Ordoñez-Lozoya,^a A. Paton-Carrero,^a M.P. Lavin-Lopez^b

^a *Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Castilla-La Mancha, Ciudad Real, España*

^b *Graphenano Nanotechnology, Yecla (Murcia), España*

*Autor principal: Amaya.Romero@uclm.es

1. Introducción

El grafeno se define como un material con tan solo un átomo de espesor, que se encuentra empaquetado en una estructura cristalina hexagonal de 2D con forma de panal de abejas [1]. Sus extraordinarias propiedades hacen del grafeno el candidato idóneo para diversas aplicaciones. Dentro de los métodos de síntesis de grafeno cabe destacar la Deposición Química en fase Vapor (CVD) por ser un método sencillo y fácilmente escalable, con el que es posible sintetizar grafeno de alta calidad. Numerosos estudios han demostrado la relación existente entre los parámetros que repercuten en la síntesis de grafeno por el método CVD y la calidad del grafeno sintetizado. Uno de esos parámetros es la cantidad de gas inerte incorporado en el sistema durante la etapa de reacción. Se ha demostrado que en la deposición de grafeno por el método CVD, el uso de un gas inerte en etapa de reacción afecta significativamente tanto al transporte de las moléculas como a los intermedios de reacción de las moléculas en fase gas. El principal problema que se puede observar al no introducir gas inerte en la etapa de reacción, es la formación de partículas en los límites y bordes de lámina, lo cual provoca la aparición de pliegues en la misma, reduciendo la calidad del grafeno por lo que, que la utilización de un gas inerte en la etapa de reacción, podría mejorar el crecimiento de la lámina y la deposición de las moléculas de carbono [2].

2. Experimental

La síntesis de grafeno por el método CVD se basa en una reacción catalítica superficial en la que se expone un catalizador metálico (lámina de Ni policristalino) a una fuente carbonosa, produciéndose el crecimiento de la lámina del grafeno sobre la superficie del catalizador al descomponerse la fuente carbonosa. A presión atmosférica, el reactor se calienta hasta 900°C en presencia de N₂ (200 Nml/min, gas inerte) e H₂ (74,7 Nml/min, gas reductor) para prevenir la oxidación del catalizador. El horno se mantiene durante 45 minutos a 900°C con el objetivo de reducir el catalizador metálico. A continuación, se aumenta la T del horno hasta alcanzar la T de reacción deseada (980-1020°C). En el momento en el que el horno alcanza dicha T, se introduce un caudal de CH₄ (5,2-3,7 Nml/min), de N₂ (0-24 Nml/min) y de H₂ (74,7-52,3 Nml/min) de forma que el caudal total de gases durante la etapa de reacción se mantiene constante a 80 Nml/min. La etapa de reacción se mantiene durante un 1 minuto. Finalmente, el sistema se enfría hasta T ambiente en presencia de gas inerte. La finalidad del presente trabajo de investigación se centra en analizar cómo influye la presencia de gas inerte en la calidad del grafeno sintetizado por el método CVD usando níquel policristalino como catalizador. Para ello, se diseñó una aplicación Excel-VBA que permite analizar la calidad del grafeno sintetizado, usando para ello las imágenes obtenidas con un microscopio óptico de cada una de las muestras. Esta aplicación es capaz de determinar el porcentaje de cada uno de los tipos de grafeno (en función del

número de capas) depositado sobre la lámina de Ni. Así, en función de dicho porcentaje, el software asigna valores entre 0 y 1000 con los que cuantificar la calidad de la muestra, siendo 1000 el valor máximo obtenido cuando el 100% de la lámina está recubierta por grafeno monocapa [3].

3. Resultados y discusión

En estudios previos, se determinaron las condiciones óptimas de operación (en ausencia de gas inerte durante la etapa de reacción), obteniéndose un grafeno de elevada calidad a 980°C, una relación volumétrica CH₄/H₂ de 0,07 v/v y un caudal total de gases (H₂+CH₄) en la etapa de reacción de 80 Nml/min para 1 minuto de reacción. En esta investigación y, partiendo de dichas condiciones óptimas, se analizó la influencia de la temperatura de reacción, la cual se varió entre 940°C y 1020°C, y el porcentaje de N₂ que se introduce en la etapa de reacción, cuyos valores oscilaron entre 0 y 0.3, para ver cómo se variaba el *parámetro de calidad* de la lámina de grafeno sintetizada. Tras la incorporación del gas inerte en la etapa de reacción se pudo comprobar un aumento de la calidad del grafeno sintetizado, debido a que dicho gas facilita el transporte de los átomos de carbono sobre la superficie metálica. Además, la calidad del grafeno se vio favorecida a temperaturas inferiores (940°C) que la utilizada en la muestra óptima de grafeno sintetizada sin gas inerte durante la etapa de reacción (980°C). Sin embargo, para altas concentraciones de nitrógeno durante la etapa de reacción, pudo observarse una disminución de la calidad del grafeno sintetizado, debido a la disminución del tiempo de residencia de los átomos de carbono en el reactor, lo cual dificulta su deposición sobre la superficie metálica (Figura 1).

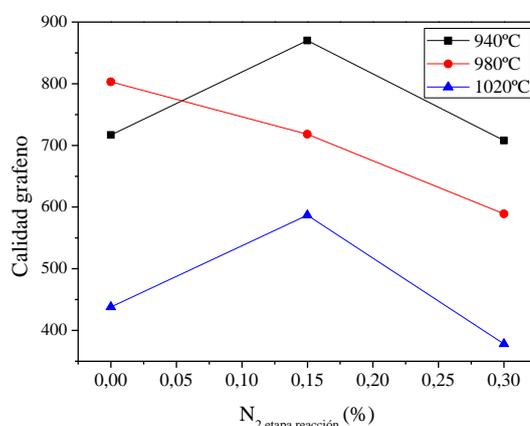


Figura 1. Calidad de la lámina de grafeno para diferentes porcentajes de gas inerte durante la etapa de reacción.

4. Conclusiones

La presencia de gas inerte en la etapa de reacción durante la síntesis de grafeno mediante el método CVD favorece el crecimiento de grafeno de alta calidad sobre una lámina de níquel policristalino, obteniéndose un grafeno de alta calidad (868) a una temperatura óptima de 940°C, introduciendo un 0,15% de gas inerte en la etapa de reacción.

Referencias

1. A.K. Geim and K.S. Novoselov, Nat. Mater., 6 (2007) p. 183-191.
2. Y. Jin, B. Hu, Z. Wei, Z. Luo, D. Wei, Y. Xi, Y. Zhang and Y. Lui, Mat. Chem. A, 2 (2014) p. 16208-16216
3. M.P. Lavin-Lopez, J.L. Valverde, L. Sanchez-Silva, A. Romero, Ind. Eng.Chem. Research, 55 (2016) p. 845–855.

Regeneración de catalizadores CZMn/S para su uso en ciclos de reacción-regeneración en la síntesis de DME

A. Ateka*, J. Ereña, M. Sánchez-Contador, P. Pérez-Uriarte, M. Díaz, I. Sierra, A.T. Aguayo, J.

Bilbao

Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Departamento de Ingeniería Química, Bilbao, España

**Ainara Ateka: ainara.ateka@ehu.eus*

1. Introducción

El interés de la producción de dimetil éter (DME) está centrado en sus propiedades como combustible doméstico y de automoción, en su potencial como materia prima en la industria petroquímica¹ y porque su síntesis en una etapa es considerada una de las rutas más esperanzadoras para la valorización de CO₂ a gran escala². En consecuencia, los catalizadores y condiciones para la producción de DME están siendo ampliamente estudiados³. Sin embargo, la desactivación y en especial la regeneración de dichos catalizadores, que es un aspecto clave para la viabilidad del proceso, han recibido poca atención.

2. Experimental

El estudio se ha centrado en la regeneración del catalizador CuO-ZnO-MnO/SAPO-18 (CZMn/S) parcialmente desactivado en la síntesis directa de DME. Este catalizador tiene una notable actividad en la síntesis de DME con CO₂ en la alimentación⁴. Las reacciones se han llevado a cabo en un reactor de lecho fijo isoterma, en las siguientes condiciones: 250-300 °C; 20-40 bar; 2.5-20 g_{cat}h(mol_C)⁻¹; alimentaciones de H₂+CO+CO₂ con relación H₂/CO_x entre 3 y 4; relación CO₂/CO_x entre 0 (gas de síntesis) y 0.5 (50% CO₂ + 50% CO). El contenido de coque se ha determinado mediante ensayos de TPO, y la naturaleza y ubicación del coque en la estructura porosa y la relación con los centros metálicos y ácidos, mediante la deconvolución de las curvas TPO, adsorción-desorción de N₂, quimisorción selectiva de N₂O y diferentes técnicas espectroscópicas (Raman, FTIR). También se ha estudiado la reactivación del catalizador por combustión del coque depositado.

3. Resultados y discusión

Se han identificado tres fracciones de coque, progresivamente más condensado, que queman en el TPO con máximos a 230, 350 y 460 °C, que están presumiblemente ubicados sobre la función metálica, en la interfase entre la función metálica y el MnO, y sobre la función ácida, respectivamente. El origen de este coque es la formación de estructuras condensadas a partir de especies metoxi intermedias en la formación de hidrocarburos desde DME y metanol. En base a estos resultados, la estrategia de regeneración ha consistido en una combustión con aire in situ en el propio reactor a temperaturas entre 300 y 350 °C. Dado que para prevenir la sinterización de la fase metálica (Cu) es preciso limitar la temperatura de combustión, se han utilizado largos periodos de regeneración a menor temperatura (por debajo de 350 °C) que las determinadas en los ensayos de TPO.

Los ensayos para verificar la reactivación han consistido en reacciones sucesivas de 24 h de duración, en condiciones de desactivación severa (bajos valores de tiempo espacial) con regeneración entre etapas por

combustión del coque con aire en el mismo reactor. La temperatura de combustión de 350 °C ha resultado excesiva, ya que aunque el catalizador recupera parcialmente la actividad inicial, la recuperación decrece progresivamente en los sucesivos ciclos. Este comportamiento, de desactivación irreversible y progresiva, es acorde con la comprobada sinterización del Cu. A menores temperaturas de combustión (300 °C), el catalizador recupera parcialmente la actividad tras la primera regeneración, debido a la desactivación irreversible de los centros metálicos más inestables, pero alcanza un estado pseudo-estable, siendo su comportamiento reproducible en los siguientes ciclos. En la Figura 1 se muestra a modo de ejemplo el rendimiento de un ciclo de reacción-regeneración llevado a cabo en las siguientes condiciones (de rápida desactivación): Reacción: 275 °C; 30 bar; tiempo espacial de 5.02 g_{cat}h(mol_C)⁻¹; alimentación de H₂+CO (H₂/CO= 3), 24 h. Regeneración con aire: 300 °C, 48 h. Se observa que en las reacciones 2ª y 3ª se reproduce la evolución con el tiempo (consecuencia de la desactivación reversible por coque) de los rendimientos de DME y de los subproductos (metanol y parafinas).

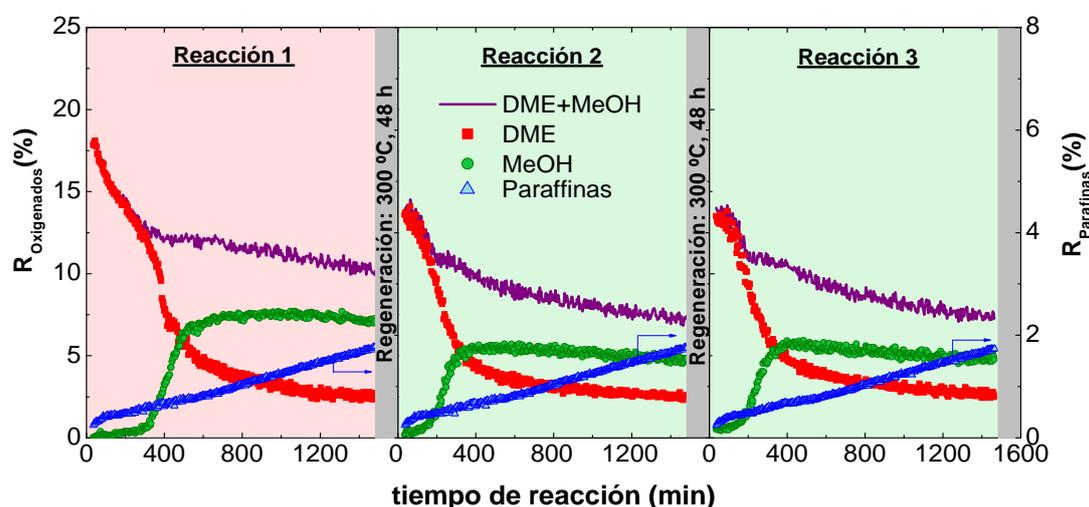


Figura 1. Ciclo de reacción-regeneración. Condiciones de operación: 275 °C, 30 bar, tiempo espacial de 5.02 g_{cat}h(mol_C)⁻¹, alimentación de H₂+CO, 24 h. Condiciones de regeneración: 300 °C, 48 h.

4. Conclusiones

Los resultados han revelado que el uso del catalizador CZMn/S en ciclos de reacción-regeneración es viable, lo que resulta clave para la viabilidad del proceso STD, especialmente enfocado a la valorización del CO₂ co-alimentado con el gas de síntesis.

Referencias

1. T.A. Semelsberger, R.L. Borup, H.L. Greene, J. Power Sour. 156 (2006) 497-511.
2. A. Ateka, P. Pérez-Urriarte, M. Gamero, J. Ereña, A.T. Aguayo, J. Bilbao, Energy 120 (2017) 796-804.
3. Z. Azizi, M. Rezaeimanesh, T. Tohidian, M.R. Rahimpour, Chem. Eng. Process. Inten. 82 (2014) 150-172.
4. A. Ateka, I. Sierra, J. Ereña, J. Bilbao, A.T. Aguayo, Fuel. Process. Technol. 152 (2016) 34-45.

Agradecimientos

Este trabajo se ha llevado a cabo con la financiación del Ministerio de Economía y Competitividad y los fondos FEDER (CTQ2013-46173-R), el Gobierno Vasco (Proyecto IT748-13) y la Universidad del País Vasco (UFI 11/39).

Apertura selectiva del anillo nafténico de decalina en catalizadores Pt/USY con acidez reducida y elevada dispersión metálica

Lech W.O. Soares,^a Maria A. Arribas,^a Sibeles B.C. Pergher,^b Agustín Martínez^{a,*}

^a Instituto de Tecnología Química UPV-CSIC, Valencia, España

^b Laboratory of Molecular Sieves-LABPEMOL, UFRN, Natal, Brazil

*Autor principal: amart@itq.upv.es

1. Introducción

La apertura selectiva de anillos nafténicos es una vía catalítica de interés para aumentar el índice de cetano de fracciones diesel de baja calidad como el LCO¹. De entre los sistemas catalíticos desarrollados hasta el momento, los catalizadores denominados HIPEROC (*High Performance Ring Opening Catalysts*) formados por metales nobles (Pt y/o Ir) altamente dispersos mediante intercambio iónico en zeolitas tipo faujasita de baja acidez Brønsted (NaX/NaY) son los que han dado lugar a mayores rendimientos a productos de apertura selectiva (>45%) empleando decalina como reactante modelo². La baja relación Si/Al (1-3) y el carácter puramente microporoso de estas zeolitas, sin embargo, puede ocasionar problemas de estabilidad (hidro)térmica durante su regeneración e imponer restricciones difusionales en la conversión de naftenos voluminosos presentes en corrientes LCO hidrotratadas. Estos inconvenientes podrían evitarse empleando zeolitas tipo USY, con mesoporosidad secundaria y alta relación Si/Al, como soportes de catalizadores bifuncionales Pt(Ir)/zeolita. No obstante, la menor capacidad de intercambio iónico de zeolitas USY en relación a NaX/NaY dificulta la incorporación de los metales en elevada dispersión a altas concentraciones (>3% en peso), mientras que su mayor acidez Brønsted favorece un mecanismo menos selectivo por catálisis ácida que, en conjunto, da lugar a bajos rendimientos a productos de apertura selectiva¹. En este trabajo se estudia la influencia del método de incorporación del metal en la dispersión y el comportamiento catalítico de catalizadores Pt-USY de baja acidez Brønsted en la apertura selectiva de decalina.

2. Experimental

Inicialmente, la zeolita USY comercial CBV760 (Si/Al=27, Zeolyst Int.) se sometió a cuatro intercambios iónicos consecutivos con una disolución acuosa 1.0M de NaNO₃ con el fin de reducir su acidez Brønsted (muestra NaUSY). Posteriormente se prepararon tres catalizadores Pt-NaUSY por impregnación a volumen de poro (IM) y uno por adsorción electrostática a pH constante de 8 (AE), utilizando los precursores metálicos y condiciones de calcinación que se indican en la Tabla 1. Los materiales se caracterizaron por ICP, DRX, fisisorción de N₂, TEM, FTIR-piridina y quimisorción de H₂. La conversión de decalina se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo a T=280-360°C, P=35 bar, WHSV=0.44 h⁻¹ y relación molar H₂/decalina de 100. Previamente los catalizadores se redujeron *in situ* a 380°C/2h en flujo de H₂. Los productos de reacción se identificaron y cuantificaron combinando análisis por GC y GCxGC-MS.

3. Resultados y discusión

En la Tabla 1 se incluye la concentración de Pt (ICP), la densidad de centros ácidos Brønsted (FTIR-piridina), la dispersión (quimisorción de H₂) y el área metálica (S_{Pt}) para los catalizadores Pt-NaUSY. El catalizador

preparado por AE mostró una dispersión metálica relativamente alta (59%) para un 2.5% de Pt, pero también una baja cristalinidad (49%) debido a una desilicación parcial de la estructura a pH básico. Para los

Tabla 1. Condiciones del método de incorporación de Pt y principales características de los catalizadores Pt-NaUSY.

	Método	Pt (%)	Precursor metálico	Calcinación (en flujo de aire)	CAB ($\mu\text{mol/g}$)	D_{Pt} (%)	S_{Pt} (m^2/g)
1.6Pt-NaUSY-IM	IM, 1 etapa	1.6	H_2PtCl_6	500°C, 2h, 2°C/min, 120ml/(min·g)	20	28	1.1
2.9Pt-NaUSY-IM	IM, 3 etapas	2.9	$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)$	Solo secado, sin calcinar	18	39	2.8
4.9Pt-NaUSY-IM	IM, 3 etapas	4.9	$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)$	300°C, 2h, 0.2°C/min, 1L/(min·g)	28	98	12.1
2.5Pt-NaUSY-AE	AE	2.5	$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)$	Solo secado, sin calcinar	12	59	3.7

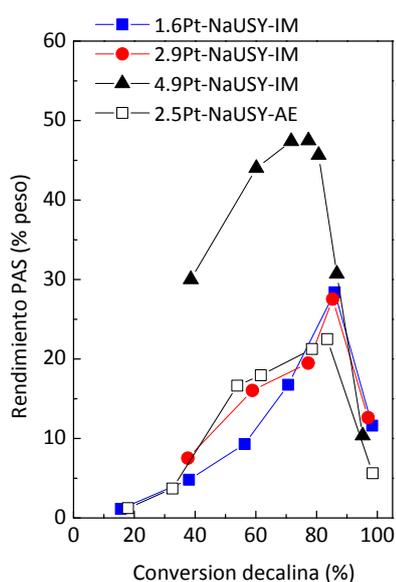


Figura 1. Rendimiento a PAS en función de la conversión de decalina.

catalizadores Pt-NaUSY-IM, la impregnación en 3 etapas consecutivas empleando el precursor $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)$ y calcinación a temperatura moderada (300°C) con una velocidad de calentamiento muy lenta (0.2°C/min) permitió obtener un catalizador (4.9Pt/NaUSY-IM) con una dispersión metálica prácticamente monoatómica (98%) a un contenido en Pt de aprox. 5% en peso, dando lugar a la mayor área metálica (12.1 m^2/g). Todos los catalizadores mostraron una baja densidad de CAB ($\leq 30 \mu\text{mol/g}$). A una temperatura dada, todos los catalizadores mostraron una actividad similar, de acuerdo con su similar acidez Brønsted, con excepción del catalizador 2.5Pt-NaUSY-AE para el que se obtuvo una menor actividad debido a su baja cristalinidad. El rendimiento a productos de apertura selectiva (PAS = C_{10} -alquilcicloalcanos + C_{10} -alcanos) pasó por un máximo a un 80-85% de conversión de decalina (Figura 1) y después disminuyó al favorecerse su craqueo en hidrocarburos más ligeros. El catalizador 4.9Pt-NaUSY-IM de mayor dispersión y contenido metálico dio lugar a un rendimiento máximo de PAS de 48%, valor típico de los sistemas HIPEROX en los que la apertura ocurre principalmente por hidrogenólisis. Además, aprox. el 40% de los PAS obtenidos en este catalizador correspondieron a los de mayor cetano, C_{10} -alcanos, formados por apertura de los dos anillos de decalina.

4. Conclusiones

Los resultados obtenidos en este estudio muestran que la optimización del método de incorporación de la función metálica (Pt) a altos contenidos en zeolitas USY de acidez Brønsted reducida (NaUSY) conduce a catalizadores que presentan rendimientos máximos a PAS próximos al 50% típicos de sistemas HIPEROX. Este hecho, junto a la presencia de una mesoporosidad secundaria, los hacen muy atractivos para la mejora del índice de cetano en fracciones industriales como LCO hidrotratado.

Los autores agradecen la financiación al MINECO de España a (SEV-2012-0267) y al CNPq de Brasil (401474/2014-3(PVE 2014)).

Referencias

1. A. Martínez, M.A. Arribas, S.B.C. Pergher, Catal. Sci. Technol. 6 (2016) 2528-2542.
2. D. Santi, T. Holl, V. Calemma, J. Weitkamp, Appl. Catal. A Gen. 455 (2013) 46-57.

Catalizadores basados en óxidos de Ni-Ce soportados en γ -Alúmina para la deshidrogenación oxidativa del etano a etileno

Gianmarco Zambrano^{a,*}, Gino Picasso,^a Rosario Sun-Kou^b

^a Laboratorio de Investigación de Físicoquímica (LABINFIS). Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú.

^b Sección Química. Departamento de Ciencias. Pontificia Universidad Católica del Perú, Lima, Perú

*Autor principal: gzambranop@uni.com

1. Introducción

Etileno es uno de los productos más importantes de la industria química con una producción anual mundial de 120×10^6 toneladas en el año 2008 [1]. El etileno se utiliza para sintetizar diversos polímeros, monómeros y muchos otros productos básicos e intermedios. Los catalizadores basados en NiO son adecuados para la reacción de ODH que opera a temperaturas de 300 a 400°C. Si bien el catalizador NiO es muy activo en la reacción ODH del etano, sin embargo, exhibe baja selectividad a etileno [2]. La selectividad mejora apreciablemente si es soportado en un óxido como por ejemplo, γ -Al₂O₃, ZrO₂ o si es usado como matriz de un óxido mixto, dopado con promotores como Nb y Sn [2]. Los catalizadores basados en óxidos de Ni-Ce han sido reportados como eficientes en la reacción ODH del etano [3], además, de mostrar la influencia de la dispersión de la fase de NiO para incrementar la conversión y la selectividad de la reacción [4]. La influencia de γ -Al₂O₃ como soporte en el ODH ha sido estudiado en la literatura, por ejemplo el trabajo de Zhang et al. [5] mostró que el soporte de γ -Al₂O₃ con volumen alto de poro pueden alojar especies de níquel más dispersas, las cuales facilitan la transformación de etano a etileno. Basándose en esta premisa, este trabajo propone estudiar la influencia de las propiedades fisicoquímicas de las fases NiO-CeO₂ soportadas sobre γ -Al₂O₃ en la actividad catalítica de la reacción ODH de etano a etileno, explorando la influencia de las variables experimentales de formación de las fases activas, en comparación con su contraparte másico.

2. Experimental

Los catalizadores se prepararon por el método sol-gel modificado con evaporación del solvente [6]. Para la preparación de los catalizadores soportados se disolvió cantidades predeterminadas de Ni(NO₃)₂·6H₂O y Ce(NO₃)₃·6H₂O en etanol, con un exceso del 30% de ácido oxálico (C₂H₂O₄·2H₂O), luego se mezclaron las soluciones junto con la γ -Al₂O₃ (Sigma Aldrich) y se evaporó parcialmente el solvente a 50°C. El precipitado obtenido en forma de gel se secó en una estufa a 120°C por 8h, luego se calcinó a 500°C por 2h. La carga de Ni fue de 7% y 10% wt y la relación molar de Ni/Ce fue de 8. Los catalizadores fueron nominados como NiCe_x/Al₂O₃, donde "x" es la carga del Ni, en este caso se prepararon el NiCe7/Al₂O₃ y NiCe10/Al₂O₃. El catalizador másico Ni/Ce-8 fue preparado del mismo modo, pero sin agregar el soporte a las soluciones alcohólicas.

3. Resultados y discusión

El catalizador másico caracterizado por el método BET ha mostrado una área superficial de $88 \text{ m}^2/\text{g}$ con isothermas de tipo IV característicos de sólidos micro-mesoporosos, similar al de los soportados pero con mayor área (257 y $243 \text{ m}^2/\text{g}$ para el NiCe7/Al₂O₃ y NiCe10/Al₂O₃ respectivamente). Los perfiles de Reducción a Temperatura Programada (TPR), mostraron un corrimiento del pico de reducción de los catalizadores soportados NiCe7/Al₂O₃ y NiCe10/Al₂O₃ hacia temperaturas altas (510 y 535 °C

respectivamente) respecto al catalizador Ni/Ce-8 (pico de reducción en 388°C); esto posiblemente se deba a la interacción entre la fase de NiO y el soporte [6]. Las especies reducibles de NiO soportados en alúmina se han estudiado por la técnica TPR en la literatura, donde se propone la formación de tres tipos de especies: α , β y γ [6]. La temperatura de reducción de las especies tipo α menor a 400°C, se atribuyó a la fase libre de NiO interactuando débilmente con el soporte. Los de tipo β son formados a temperaturas medias (400-600°C), indicando una interacción fuerte de las especies activas con el soporte. Las altas temperaturas de reducción (alrededor de 800°C) de los tipos se atribuyeron a la formación de la fase espinela de Ni y Al. En nuestro caso, el soporte promovió la formación de las especies β , la cual evidencia una interacción relativamente fuerte con el soporte.

En la evaluación catalítica de los catalizadores, la conversión de etano a etileno se realizó 250 a 375°C, con una relación de W/F de 0.48 g.s/mL y los resultados de la selectividad en función de la conversión se obtuvieron variando la relación W/F entre 0.4 hasta 1.2 g.s/mL a 300°C. Los catalizadores soportados no presentaron desactivación a temperaturas mayores de 300°C en comparación del catalizador másico (Figura 1a), sugiriendo la influencia del soporte, además de que la conversión aumenta conforme aumenta la composición de las fases NiO-CeO₂ en el soporte. Los catalizadores soportados presentaron una mayor selectividad que el catalizador másico (Figura 1b), que puede atribuirse a la disminución del carácter reductor y la mayor dispersión alcanzada respecto a su contraparte másico.

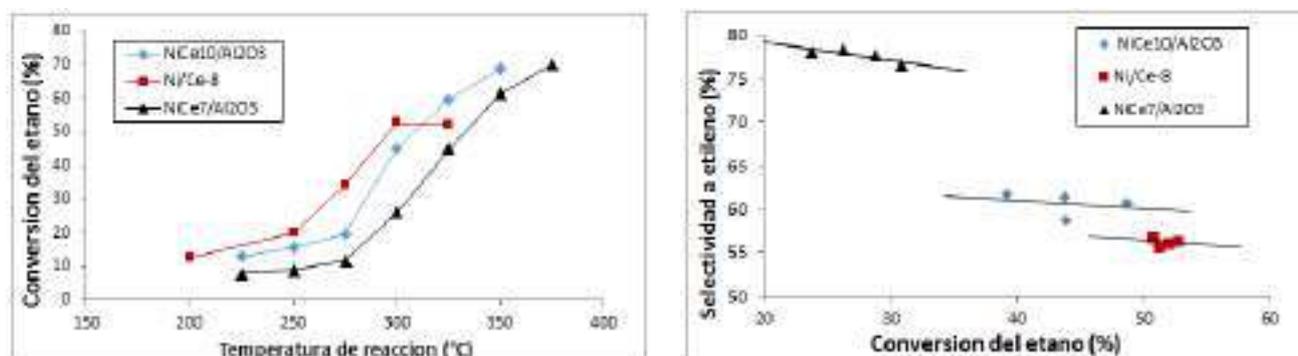


Figura 1a. Variación de la conversión respecto a temperatura de la reacción (Izquierda). Figura 1b. Variación de la selectividad a etileno con la conversión del etano a 300°C (Derecha).

4. Conclusiones

La interacción de las fases NiO-CeO₂ con el soporte γ -Al₂O₃ mitigó la desactivación del catalizador y, además, permitió la disminución del carácter reductor y la dispersión de las fases activas, respecto al catalizador másico, fomentando la formación de sitios más selectivos al etileno, que fue de 77% para la muestra NiCe10/Al₂O₃ en comparación con su contraparte másico Ni/Ce-8 con una selectividad de 58%.

Referencias

1. H. Zimmermann, R. Walzl, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim (2000).
2. C.A. Gartner, A. C. van Veen, J. A. Lercher. Chem.Cat.Chem. 11 (2013) 3196–3217.
3. B. Solsona, P. Concepción, S. Hernández, B. Demicol, J.M. López Nieto. Catal. Today 180 (2012) 51-58.
4. P. Boizumault-Moriceau, A. Pennequin, B. Grzybowska, Y Barbaux. Appl. Catal. A 245 (2003) 55-67.
5. X. Zhang, J. Liu, Y. Jing, Y. Xie Appl. Catal. A 240, (2003), 143-150.
6. C. Ding, D. Liu D., J. Wang., P. Liu, K. Zhang, X. Gao, G. Ding, S. Liu, Y. Han, X. Ma., Fuel 162 (2015) 148-154.

El papel del agua en la conversión del DME en olefinas sobre catalizadores de zeolita HZSM-5

P. Pérez-Uriarte, A. Ateka, T. Cordero-Lanzac*, A.T. Aguayo, J. Bilbao

Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Departamento de Ingeniería Química, Apartado 644 48080, Bilbao, España

*Tomás Cordero-Lanzac: tomas.cordero@ehu.es

1. Introducción

La conversión de dimetil éter (DME) en olefinas es una alternativa al proceso MTO (Methanol to Olefins), con el interés adicional de que el DME puede sintetizarse mediante un proceso en una etapa, con menores limitaciones termodinámicas que las de síntesis de metanol, lo que permite valorizar gas de síntesis obtenido desde biomasa e incorporar CO₂ en la alimentación.¹ El DME es más reactivo que el metanol y un catalizador de zeolita HZSM-5 (con reducida relación SiO₂/Al₂O₃) es adecuado para obtener una elevada conversión y selectividad de olefinas ligeras, por debajo de 400 °C. Por otro lado, el mayor avance de la reacción para la conversión de DME también justifica la mayor desactivación del catalizador por formación de coque. Ahora bien, como se muestra en este estudio, la concentración de agua en el medio de reacción tiene una importancia relevante en el comportamiento cinético del catalizador en las dos reacciones, debido a que en la conversión del DME, es menor la generación de agua y por tanto la reacción es más sensible al contenido de este componente en el medio.

2. Experimental

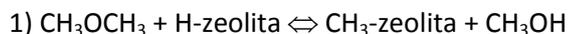
Los experimentos se han realizado con un catalizador de zeolita HZSM-5 (preparado a partir de una comercial con SiO₂/Al₂O₃ = 280, aglomerada con boehmita),² utilizando un equipo Microactivity Reference, PID, con reactor de lecho fijo isoterma, en las siguientes condiciones: 400 °C; 1.5 bar; 0.65 g_{zeolita}h(mol_C)⁻¹; alimentando DME puro. Para explicar los resultados se ha estudiado la formación de intermedios de la reacción mediante análisis FTIR (Nicolet 6700 de Thermo Scientific).

3. Resultados y discusión

La importancia del contenido de agua en el medio de reacción en la conversión del DME se pone de manifiesto en la atenuación de la conversión si el catalizador no es acondicionado mediante un barrido con aire o He para eliminar el agua adsorbida en los centros ácidos. Así, en la **Figura 1a** se aprecia un aumento de la conversión inicial del al 33 al 78 % acondicionando el catalizador. Este fenómeno no se observa en la conversión de metanol, donde el acondicionamiento del catalizador no tiene efecto en la conversión, ya que se forma agua en gran cantidad por deshidratación de metanol a DME. En la **Figura 1b** se muestra el efecto del barrido en las bandas FTIR de los grupos OH, del agua (a 3720 y 3660 cm⁻¹), adsorbidos en los centros ácidos del catalizador, observándose un claro descenso de los mismos tras el acondicionamiento.

Los resultados de la Figura 1a, así como la mayor reactividad del DME y la mayor desactivación en la conversión de DME, respecto a los resultados con metanol, se explican por el papel de los iones metoxi como intermedios para la activación del mecanismo del pool de hidrocarburos, que da lugar a la formación de olefinas.³ Mediante el seguimiento por FTIR de pulsos de DME (**Figura 2**) se observa el aumento progresivo de la formación de especies metoxi superficiales (CH₃-zeolita, a 2956 y 2850 cm⁻¹), a la par que el aumento de grupos metilo (a 2998 y 2918 cm⁻¹) y de la vibración de los enlaces C-H (a 3100 y 2800 cm⁻¹),

mientras que se atenúan las bandas de los grupos OH. Esta formación de las especies metoxi, transcurre mediante un mecanismo en dos etapas:⁴



El aumento del contenido de H₂O en el medio de reacción desplaza el equilibrio de la segunda etapa (y por tanto de la primera), aumentando la concentración de metanol (menos reactivo que el DME) y disminuyendo la densidad de especies metoxi, lo que atenúa la velocidad de reacción.

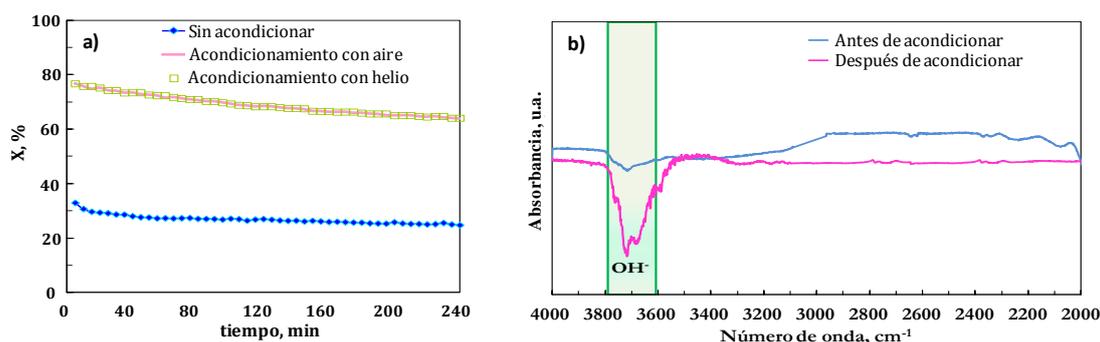


Figura 1. Efecto del acondicionamiento del catalizador por barrido del agua, en la evolución con el tiempo de la conversión (a) y en el espectro FTIR del catalizador (b).

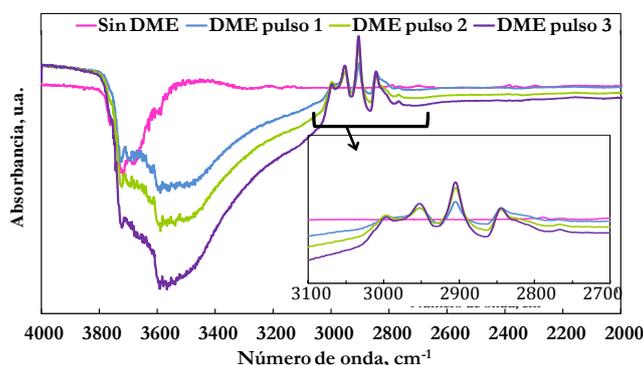


Figura 2. Identificación mediante FTIR de la formación de especies metoxi superficiales en el catalizador tras pulsos de DME.

4. Conclusiones

La menor concentración de agua en el medio de reacción en la conversión de DME respecto a la de metanol, justifica la mayor conversión y la desactivación más rápida, como consecuencia de la mayor densidad de especies metoxi reactivas. Esta diferente reactividad exige de catalizadores con menor acidez en la conversión de DME para limitar el avance de la reacción, con objeto de maximizar la selectividad de olefinas y minimizar la desactivación por coque. Otra alternativa interesante es la co-alimentación de agua.

Referencias

1. A. Ateka, P. Pérez-Urriarte, M. Gamero, J. Ereña, A.T. Aguayo, J. Bilbao, *Energy* 120 (2017) 796-804.
2. P. Pérez-Urriarte, M. Gamero, A. Ateka, M. Diaz, A.T. Aguayo, J. Bilbao. *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 1513-1521.
3. P. Pérez-Urriarte, A. Ateka, A.T. Aguayo, A.G. Gayubo, J. Bilbao. *Chem. Eng. J.* 302 (2016) 801-810.
4. Y. Jiang, M. Hunger, W. Wang, *J. Amer. Chem. Soc.* 128 (2006) 11679-11692.

Agradecimientos

Este trabajo se ha llevado a cabo con la financiación del Ministerio de Economía y Competitividad y los fondos FEDER (CTQ2013-46173-R), el Gobierno Vasco (Proyecto IT748-13) y la Universidad del País Vasco (UFI 11/39).

Transformación de metanol a dimetoximetano empleando catalizadores de vanadio-fosfato de aluminio

F. Blanco-Bonilla, S. Lopez-Pedrajas, R. Estevez, D. Luna, F.M. Bautista*

Departamento de Química Orgánica, Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica (IUIQFN), Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edif. Marie Curie, 14014-Córdoba, España.

*fmbautista@uco.es

1. Introducción

La transformación catalizada de metanol en presencia de oxígeno ha sido objeto de una amplia investigación tendente, especialmente, a la obtención de productos, de gran interés en la industria química, como son formaldehído (FA) y dimetileter (DME). No obstante, otro posible producto es el dimetoximetano (DMM), que se emplea como disolvente en procesos de Química Fina, preparación de compuestos farmacéuticos y perfumes; constituye un intermedio clave en la preparación de formaldehído concentrado y un reactivo de partida en síntesis orgánica. Además, debido a su elevada estabilidad térmica y composición tiene aplicación como aditivo de las gasolinas. Tradicionalmente, se obtiene por reacción de acetalización del formaldehído empleando como catalizador, ácidos minerales, de Lewis o resinas ácidas. Su obtención, pues, en una sola etapa a partir de metanol supondría una considerable ventaja desde el punto de vista medioambiental, aunque todavía es un reto ya que se precisan catalizadores bifuncionales, con centros redox y centros ácidos adecuados. En esta línea, aquí presentamos el comportamiento catalítico de sólidos con vanadio (centros redox) y fosfato de aluminio (centros ácidos) preparados por diferentes métodos.

2. Experimental

Se han empleado sólidos calcinados a 450°C basados en A) óxido de vanadio: un V_2O_5 comercial; una mezcla mecánica de dicho sólido con un fosfato de aluminio sintético ($V_2O_5+AlPO_4$) y un sistema ($16V/AlPO_4$) obtenido por impregnación de un fosfato de aluminio sintético calcinado a 350°C, con una disolución metanólica de oxalato de vanadilo¹ y B) óxido de vanadio y fósforo: VPO (relación molar P/V=1), compuesto principalmente de β -fosfato de vanadilo, obtenido a partir de una disolución acuosa de oxalato de vanadilo [$C_2H_2O_4/NH_4VO_3=1.2$] y ácido fosfórico; dos mezclas mecánicas de VPO y $AlPO_4$, una con los componentes previamente calcinados a 450°C y la otra calcinada, una vez realizada la mezcla; un fosfato de vanadilo-aluminio (AIVPO)². La reacción de transformación del metanol se ha llevado a cabo en un reactor de lecho fijo y flujo continuo, a presión atmosférica, con análisis en línea en un CG, a las condiciones de reacción indicadas en la Tabla 1 y a temperaturas comprendidas en el intervalo $T=210-310^\circ C$. Estas condiciones fueron adoptadas tras un estudio de las variables de reacción.

3. Resultados y discusión

Indicar que, en ausencia de oxígeno, el fosfato de aluminio no mostró actividad y el resto de sólidos estudiados, exhibieron valores de conversión menores del 1%. Tal como se puede observar en la Tabla 1, y como regla general, los catalizadores basados en óxido de vanadio mostraron mayor actividad y

selectividad a dimetoximetano que los basados en óxido de vanadio-fósforo, Tabla 1. Además, el fosfato de aluminio promueve su formación. De hecho, el rendimiento más elevado obtenido (44%) ha sido con la mezcla mecánica $V_2O_5+AlPO_4$, en la que el óxido de vanadio se encuentra recubriendo totalmente al fosfato de aluminio. En solitario, el fosfato de aluminio solo es activo a Temperaturas $\geq 270^\circ C$ y principalmente a dimetiléter, aunque a $310^\circ C$ muestra una selectividad del 49% también a formaldehído. Es destacable, también, el rendimiento a formaldehído (54%) obtenido con el sistema soportado (16V/AlPO), en el cual existe una buena dispersión de las especies de vanadio¹.

Tabla 1.

Contenido en vanadio, área superficial, acidez a partir de TPD de piridina y valores de conversión y selectividad a formaldehído y dimetoximetano. Condiciones de reacción: $w=0.1g$; $F_{MeOH}=1.5 mL/h$; $F_{He}= 25mL/min$; relación molar $O_2/MeOH= 0.6$; $T=310^\circ C$; tiempo de reacción ≥ 30 min (estado estacionario).

Catalizador	$V_{content}$ (mat-g/g)	S_{BET} (m^2/g)	Acidez ($\mu mol/g$)	C (mol%)	S_{FA} (mol%)	S_{DMM} (mol%)
V_2O_5	11	<2	-	45	58 ^b	39 ^b
$V_2O_5+AlPO_4$	4.5	53	51	78	41 ^b	56 ^b
16V/AlPO ₄	1.8	109	120	66	81 ^b	17 ^b
VPO	6.2	5	-	33	98	2
VPO+AlPO ₄	0.9	162	147	54	61	39
(VPO+AlPO ₄) ^a	1.3	125	129	39	96	4
AlVPO	2.7	18	37	23	80	20
AlPO ₄	-	199	144	55	49	51 ^c

^a calcinado a $450^\circ C$ después de la mezcla; ^b formiato de metilo hasta 100%; ^c Selectividad a dimetiléter

4. Conclusiones

Los resultados obtenidos en el presente estudio indicarían que la formación de formaldehído podría ser catalizada tanto por los centros ácidos del AlPO₄, mayormente centros de Bronsted en este calcinado a $450^\circ C$, como por los centros redox de las especies de vanadio. En cambio, para la formación de dimetoximetano es necesaria la participación de los centros redox, aunque los centros ácidos debidos al fosfato de aluminio también participarían. Por tanto, con el AlPO₄ la formación de formaldehído tendría lugar por una reacción de deshidrogenación oxidativa del metanol, implicando la activación de la molécula de oxígeno, mientras que sobre los sistemas de vanadio su formación al igual que la de dimetoximetano, implicaría un mecanismo tipo Mars-van Krevelen, con la reducción del vanadio y su posterior oxidación por el oxígeno molecular, tal como el indicado por Kaichev et al.³.

Agradecimientos: MEIC (ENE2016-81013-R); Junta de Andalucía (P11-TEP-7723) y fondos FEDER

Referencias

- [1] F. Blanco-Bonilla, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, J.M. Marinas, F.M. Bautista, J. Mol. Catal. A: Chemical 416 (2016) 105-116
- [2] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, M.T. Siles, Catal. Today 78 (2003) 269-280
- [3] V.V. Kaichev, G.Ya. Popova, Yu.A. Chesalov, A.A. Saraev, D.Y. Zemlyanov, S.A. Beloshapkin, Knop-Gericke, R. Schlögl, T.V. Andrushkevich, V.I. Bukhtiyarov, J. Catal. 311 (2014) 59-70

Fosfatos de aluminio modificados con pequeñas cantidades de hierro como catalizadores en la hidroxilación de benceno, en presencia de N₂O

R. Navarro, R. Estévez, S. López-Pedrajas, D. Luna, **F.M. Bautista***

Departamento de Química Orgánica, Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica (IUIQFN), Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edif. Marie Curie, 14014-Córdoba, España.

*fmbautista@uco.es

1. Introducción

La hidroxilación directa de benceno a fenol, es una de las reacciones más atractivas hoy en día pero, a la vez, también una de las más difíciles. Conseguir catalizadores apropiados para esta reacción solo supondría ventajas, tanto desde el punto de vista económico como desde la perspectiva de la Química sostenible¹. Aquí presentamos la actividad catalítica de fosfatos de aluminio modificados con porcentajes, en peso, de hierro $\leq 1\%$, obtenidos por impregnación o coprecipitación.

2. Experimental

Se sintetizaron sistemas con contenidos teóricos de 0,5 y 1%, en peso, de hierro, calcinados a 450 y 550°C, Tabla 1. Los soportados (%Fe/AlPO₄-T) se obtuvieron por impregnación de un fosfato de aluminio sintético amorfo calcinado a 350°C con una disolución de Fe(NO₃)₃·9H₂O en metanol. Los coprecipitados [(AlFePO(x)T, x= relación teórica molar Fe/Al] se prepararon por un método sol-gel, partiendo de disoluciones acuosas de AlCl₃·6H₂O, Fe(NO₃)₃·9H₂O y de H₃PO₄ (85% en peso). 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 continuo², a las condiciones cinéticas indicadas en la Figura 1. 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 obtenidos a partir de benceno, detectados e identificados mediante CG-EM, y N₂ a partir de N₂O.

3. Resultados y discusión

Los valores de conversión y selectividad mostrados en la Tabla 1 ponen de manifiesto el papel decisivo del hierro, junto con el aluminio, en el comportamiento catalítico de los sólidos estudiados. Los fosfatos modificados, con independencia del método de preparación, exhiben valores mucho más elevados de rendimiento a fenol que los fosfatos simples, mostrando el fosfato de hierro mayor capacidad de formación de fenol que el fosfato de aluminio, cuya actividad es prácticamente insignificante. Además, la temperatura de calcinación es otro factor importante. Así, los soportados calcinados a 550°C muestran mayor actividad que los calcinados a 450°C, mientras que en los coprecipitados sucede lo contrario. De hecho, los coprecipitados calcinados a 450°C son los que exhiben los mayores valores de rendimiento a fenol. Especies de hierro altamente dispersas y coordinadas con aluminio, especialmente, parecen ser las activas para esta reacción. El aluminio favorecería la reducción de Fe⁺³ a Fe⁺², que participaría en la descomposición del N₂O en N₂ y oxígeno activo, responsable de la hidroxilación del benceno.

Tabla 1.

Composición obtenida por "ICP-MS" de los sólidos y valores de conversión de benceno y Selectividad a fenol a los 15 min de reacción. Condiciones de reacción como en Figura 1.

Catalizador	Composición (% mol)			$\frac{(\text{Fe}+\text{Al})}{\text{P}}$	Fe _{másico} (gFe/gcat)	C (%mol)	S _{Fenol}	v _B mol/at _{Fe} min
	Fe	Al	P					
AlFePO(0.01)450	0.7	52.2	47.1	1.12	0.0044	17	99	1.24
AlFePO(0.01)550	0.7	52.7	46.6	1.15	0.0048	14	98	0.89
AlFePO(0.02)450	1.4	54.7	43.9	1.28	0.0092	22	100	0.75
AlFePO(0.02)550	1.4	55.5	43.1	1.32	0.0095	12	99	0.39
0.5Fe/AlPO-450	0.7	51	48.3	1.07	0.0053	14	98	0.83
0.5Fe/AlPO-550	0.6	51.2	48.2	1.07	0.005	17	94	1.10
1Fe/AlPO-450	1.4	49.9	48.7	1.05	0.0097	13	94	0.41
1Fe/AlPO-550	1.3	50.8	47.9	1.09	0.01	16	96	0.51
AlPO450	-	50.7	49.3	1.03 ^a	-	<1	100	-
AlPO550	-	50.9	49.1	1.04 ^a	-	<1	100	-
FePO450	50.	-	49.4	1.03 ^b	0.312	2	95	0.002

^a(Al/P); ^b(Fe/P)

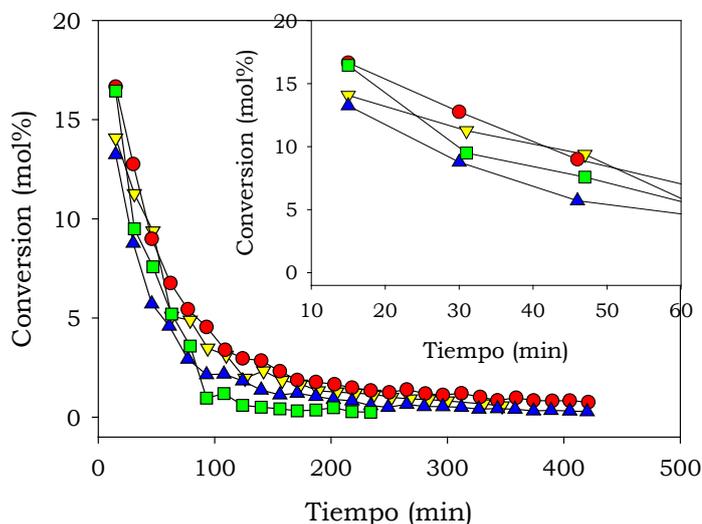


Figura 1. Conversión en función del tiempo de reacción. F_B=0,113 mmol/min; relación molar B/N₂O=0,3; W=0,2 g; F_{He}=40 cm³/min; T=350 °C]: (▼) 0,5Fe/AlPO-450; (●) 0,5Fe/AlPO-550; (▲) 1Fe/AlPO-450; (■) 1Fe/AlPO-450.

Como es habitual en esta reacción, los catalizadores experimentan una severa desactivación, Figura 1, a las pocas horas de reacción, siendo los más activos los que muestran una mayor velocidad de desactivación. Es debido a la polimerización del fenol, una vez formado. No obstante, los catalizadores se pueden, fácilmente, regenerar recuperando su actividad inicial

4. Conclusiones

La presencia de pequeñas cantidades de hierro ($\leq 1\%$, en peso) en fosfatos de aluminio amorfos dan lugar a catalizadores apropiados para la formación de fenol a partir de benceno. Valores de productividad de hasta $0,7 \text{ g}_{\text{fenol}}/\text{g}_{\text{cat}} \text{ h}$, se han conseguido,

que son análogos a los obtenidos con el catalizador Fe-MFI, que es el más referenciado para esta reacción¹.

Agradecimientos: MEIC (ENE2016-81013-R); Junta de Andalucía (P11-TEP-7723) y fondos FEDER

Referencias

1. V.N. Parmon, G.I. Panov, A. Uriarte, A.S. Noskov, Catal. Today 100 (2005) 115-131
2. R. Navarro, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, J. Marinas, F.M. Bautista. Appl. Catal. 474 (2014) 272-279

Transaminases as efficient catalysts applied to selective dehalogenative processes

Marina García-Ramos,^a Anibal Cuetos,^b Eva-Maria Fischereeder,^c Alba Díaz-Rodríguez,^d Gideon Grogan,^b Vicente Gotor,^a Wolfgang Kroutil,^c Iván Lavandera^{a,*}

^a Organic and Inorganic Chemistry Department, Biotechnology Institute of Asturias (IUBA), University of Oviedo, Oviedo, Spain

^b York Structural Biology Laboratory, Department of Chemistry, University of York, York, United Kingdom

^c Department of Chemistry, Organic and Bioorganic Chemistry, University of Graz, Graz, Austria

^d Medicines Research Centre, GlaxoSmithKline R&D Ltd, Hertfordshire, United Kingdom

*Corresponding author: lavanderaivan@uniovi.es

1. Introduction

Transaminases (TAs)¹ perform the stereoselective amination of an amine acceptor (ketone or aldehyde) using an amine donor (*e.g.*, alanine or isopropylamine), mediated by the cofactor pyridoxal 5'-phosphate (PLP). Interestingly, they can also catalyze the reverse reaction, achieving the kinetic resolution of racemic amines *via* amination of an amine acceptor (*e.g.*, pyruvate or acetone). This process is hampered by the disadvantage of a maximum of 50% yield, but it is thermodynamically favored in comparison to the amination route.

The introduction of fluorine atom(s) to an organic derivative has a significant influence on, *e.g.* their physicochemical, conformational and metabolic properties.² The cleavage of a C–F into a C–H bond, hydrodefluorination,³ has been performed in the case of aromatic derivatives using transition metal complexes under harsh reaction conditions. Herein, we will show that an unexpected reactivity of TAs can be applied to obtain a series of enantiopure β -fluoroamines by formal tandem hydrodefluorination-deamination kinetic resolution, starting from the corresponding racemic amines (Figure 1a),⁴ and also the regioselective dehalogenation of polyhalogenated ketone substrates (Figure 1b) under mild conditions in aqueous medium.

2. Experimental

Enantioselective transformation of racemic 1-aryl-2-fluoroethylamines using overexpressed TAs

In an Eppendorf tube, lyophilized cells overexpressing the corresponding transaminase (CV-TA or ArR-TA, 10 mg) were placed, and then a mixture of phosphate buffer (100 mM, pH 7.5, 1 mM PLP) and DMSO (25 μ L, final volume: 1 mL), was added. Finally, the corresponding racemic amine (30 mM) was added into the reaction mixture and it was shaken for 24 h at 30 °C and 250 rpm in an orbital shaker. The reaction was stopped by addition of a saturated aqueous solution of Na₂CO₃ (350 μ L) and extracted with ethyl acetate (3 x 350 μ L). The organic layers were separated by centrifugation, combined and dried over Na₂SO₄. The conversion and enantiomeric excess (after acetylation) were measured by GC-FID.

3. Results and discussion

After a first enzymatic screen with different aromatic β -fluoroamines, we obtained the best results for transaminase from *Chromobacterium violaceum* (CV-TA) and *Arthrobacter* sp. (ArR-TA), resulting in excellent resolutions for most of the substrates. Different derivatives including those with electron-

donating or withdrawing groups at the phenyl moiety, were obtained with high enantiomeric excess in a kinetic resolution fashion. Moreover, depending on the transaminase used, both enantiomers were attained either in optically pure form or at least optically enriched. Thus, CV-TA reacted preferentially with the (*R*)-antipode and ArR-TA with the (*S*)-enantiomer.

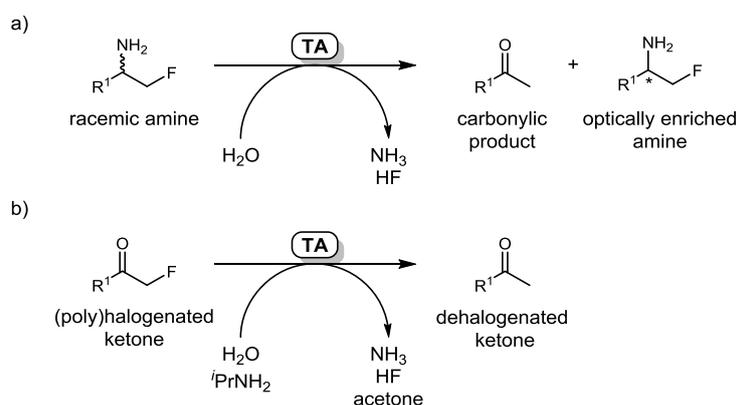


Figure 1. a) Tandem hydrodefluorination-deamination kinetic resolution of racemic β -fluoroamines. b) Dehalogenation of α -fluoro ketones. Both processes are catalyzed by a transaminase (TA).

We have also tried a series of α -halogenated ketones as substrates for TAs. Again, CV-TA showed an excellent activity for the dehalogenation of these derivatives, thus releasing the corresponding carbonylic compounds without the halogen atom. We observed the best activities for fluorinated substrates, although chlorine and bromine atoms can also be present at α position. In this case a quasi-stoichiometric amount of an amine donor (*e.g.* isopropylamine) was necessary to obtain quantitative conversions of the final products.

4. Conclusions

In summary, we have reported unprecedented activities for transaminases as the enantioselective tandem hydrodefluorination-deamination reaction or the dehalogenation of α -halo ketones in aqueous medium under very mild conditions. In the case of racemic β -fluoroamines, a kinetic resolution process was feasible obtaining the remaining non-converted amines with excellent *ee*. Remarkably, no amine acceptor such as, *e.g.* acetone, was necessary. Depending on the biocatalyst of choice, both enantiomers could be obtained. On the other hand, the dehalogenation of α -halogenated ketones also proceeded at high extent in the presence of stoichiometric amounts of an amine donor such as isopropylamine. Using polyhalogenated substrates, regioselective transformations were possible.

References

1. M. Fuchs, J.E. Farnberger, W. Kroutil, *Eur. J. Org. Chem.* (2015) 6965-6982.
2. S. Purser, P.R. Moore, S. Swallow, V. Gouverneur, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 320-330.
3. M.K. Whittlesey, E. Peris, *ACS Catal.* 4 (2014) 3152-3159.
4. A. Cuetos, M. García-Ramos, E.-M. Fischereder, A. Díaz-Rodríguez, G. Grogan, V. Gotor, W. Kroutil, I. Lavandera, *Angew. Chem. Int. Ed.* 55 (2016) 3144-3147.

Síntesis eco-eficiente de heterociclos nitrogenados catalizada por nanopartículas de cobalto soportadas en nanocarbones

M. Godino-Ojer^a, R. M. Martín Aranda^a, F. J. Maldonado-Hódar^{b*}, E. Pérez Mayoral^{a*}

^a Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica, UNED, Paseo Senda del Rey, 9, 28040-Madrid, España.

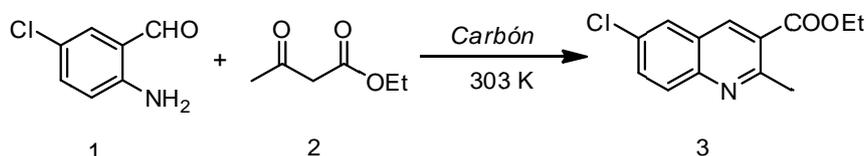
^b Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, UGR 18071-Granada, España

*eperez@ccia.uned.es

1. Introducción

Los nanocarbones son materiales con aplicación en muy diferentes campos de investigación entre los que destaca la catálisis; sus características únicas como son alta área superficial y gran estabilidad térmica y química, entre otras, les convierten en materiales ideales para la síntesis eficiente de productos de Química Fina¹. Más concretamente, los materiales de carbón con metales soportados se han investigado muy extensamente en las últimas décadas². Entre los materiales carbonosos tradicionalmente estudiados están los carbones activados; sin embargo, recientemente existe un interés creciente en el desarrollo de nuevos materiales con propiedades físicas y químicas controladas, entre los que se encuentran los aerogeles y nanotubos de carbón (NTCs).

En esta comunicación se presenta, por primera vez, el estudio comparativo de tres tipos diferentes de materiales de carbón, con nanopartículas de Co(0) soportadas, activos en la síntesis de aza-heterociclos, *via* condensación Friedländer (Esquema 1).



Esquema 1. Reacción entre 2-amino-5-clorobenzaldehído (1) y acetilacetato de etilo (2) para la obtención de quinolinas.

2. Experimental

Los materiales de carbón seleccionados son el carbón comercial NORIT RX3 (NORIT Nederland B.V.), nanotubos de carbón multipared (CNTs) (Sigma Aldrich) y un aerogel de carbón (B500), este último sintetizado por polimerización resolcinol (R) formaldehído (F) siguiendo el protocolo descrito por Maldonado-Hódar *et al*³.

Síntesis y caracterización de nanocarbones con nanopartículas de Co(0) soportadas. Estos materiales se prepararon a partir del correspondiente soporte carbonoso por tratamiento con disoluciones de diferente concentración de Co(NO₃)₂ o (CH₃COO)₂Co mediante el método de impregnación por humedad incipiente. A continuación, los materiales se secaron a 383K y, posteriormente, se trataron con un flujo de He, a 623K, para la transformación de la sal correspondiente en nanopartículas de Co(0).

Los nanomateriales sintetizados se caracterizaron mediante adsorción/desorción de N₂, a 77K, análisis elemental, termogravimetría, difracción de R-X (DRX) y microscopía electrónica.

Actividad catalítica. Los catalizadores se ensayaron en la reacción de Friedländer entre 2-amino-5-clorobenzaldehído (1) y acetilacetato de etilo (2), en ausencia de disolvente. En un experimento típico, a una disolución de 2-amino-5-clorobenzaldehído (1) (0.5 mmol) y acetilacetato de etilo (2) (5 mmol), a 303 o

323 K, se añadió el catalizador (25 mg), y la mezcla de reacción se mantuvo con agitación durante 4h; se tomaron muestras a diferentes tiempos de reacción, 15, 30, 60, 120, 180 and 240 min. Cada una de ellas se trató con CH₂Cl₂ (0.5 mL), el catalizador se eliminó por filtración y el disolvente por evaporación a presión reducida. Los productos de reacción se caracterizaron mediante Resonancia Magnética Nuclear de Protón (¹H RMN).

3. Resultados y discusión

Los resultados obtenidos demuestran que las características texturales de los materiales investigados están influenciadas en gran medida por la concentración y la naturaleza de las sales en la disolución de impregnación, así como por el soporte carbonoso utilizado, de tal manera que se obtuvieron una amplia gama de catalizadores con diferente porosidad y química superficial. En la Figura 1 se muestran algunos de los resultados obtenidos en presencia de los catalizadores que contienen aproximadamente un 3% en peso de metal soportado. Tal y como se puede observar todos los catalizadores investigados resultaron activos en la reacción de Friedländer conduciendo exclusivamente a quinolina **3** con altos rendimientos, en tiempos cortos de reacción, presentando una actividad muy superior a la observada en presencia de los correspondientes aerogeles dopados con nanopartículas de Co(0), como era de esperar.

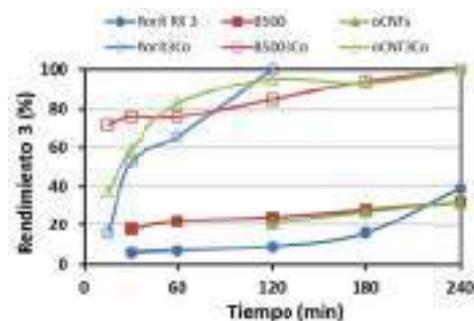


Figura 1.- STEM-HAADF imágenes (mapas EDX) para oCNTCo3 (arriba). Síntesis de quinolina **3** en presencia de soportes carbonosos (50 °C) y de nanocarbones con Co(0) soportado (30 °C) (abajo).

Figura 1.- STEM-HAADF imágenes (mapas EDX) para oCNTCo3 (arriba). Síntesis de quinolina **3** en presencia de soportes carbonosos (50 °C) y de nanocarbones con Co(0) soportado (30 °C) (abajo).

4. Conclusiones

Aunque el soporte carbonoso participa en la reacción, probablemente activando los reactivos mediante interacciones de π,π -stacking⁴, nuestros resultados demuestran que las nanopartículas de Co(0) son la especie catalítica más activa. Todos aquellos aspectos que influyen la accesibilidad y la dispersión de las nanopartículas afectan considerablemente a la actividad de los catalizadores; en este sentido, mientras que Norit 3Co es una muestra principalmente microporosa, la presencia de mesoporos en B5003Co afecta en gran medida al rendimiento de la reacción, obteniéndose la quinolina **3** en más de un 70% en tan solo 15 min de tiempo de reacción.

Agradecimientos

Este trabajo se ha financiado por Spanish Ministry (Proyecto CTM2014-5668-R).

Referencias

1. P. Serp and J. L. Figueiredo, *Carbon Materials for Catalysis*, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2009.
2. E. Pérez-Mayoral, V. Calvino-Casilda, E. Soriano, *Catal. Sci. Tech.* 2016, 6, 1265.
3. a) F. J. Maldonado-Hódar, M. A. Ferro-García, J. Rivera-Utrilla, C. Moreno-Castilla, *Carbon* 1999, 37, 1199. b) F. J. Maldonado-Hódar, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, M. A. Ferro-García, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2000, 130 B, 1007.
4. M. Godino-Ojer, E. Soriano, V. Calvino-Casilda, F. J. Maldonado-Hódar, E. Pérez-Mayoral, *Chem. Eng. J.* 2017, 314, 488.

Síntesis de Fischer-Tropsch empleando catalizadores basados en Fe para la producción de combustible de aviación.

C.Martos , J.Dufour, A.J. Vizcaíno, D.Martínez

Grupo de Ingeniería Química y Ambiental. Universidad Rey Juan Carlos, Móstoles, Madrid, España

Autor principal: carmen.martos@urjc.es

1. Introducción

El desarrollo de aeronaves ha incrementado de manera rotunda el transporte de personas y bienes. De acuerdo a un estudio realizado por la compañía Boeing en 2016, se espera que el número de aeronaves aumente un 57% para 2035 debido al crecimiento de la demanda [1]. El combustible más comúnmente utilizado para aviación civil según la ASTM es el JET A-1, cuyo componente mayoritario es el queroseno [2]. Por otro lado, la preocupación por el agotamiento de recursos fósiles ha incrementado la necesidad de encontrar combustibles alternativos y medioambientalmente sostenibles. La síntesis de Fischer-Tropsch (FTS) se basa en una reacción de polimerización catalizada heterogéneamente donde gas de síntesis que puede provenir de biomasa se convierte en un amplio espectro de hidrocarburos, incluyendo los que conforman el queroseno. Aunque el Ru, Fe, Co y Ni han demostrado ser metales activos como catalizadores para la reacción de FTS, normalmente se utilizan Fe y Co por motivos económicos. Los catalizadores basados en hierro ofrecen la ventaja de que son activos en diferentes intervalos de presión y temperatura. Además, el Fe interviene de manera activa en la reacción WGS que ocurre de manera secundaria, por lo que permite flexibilidad en la relación de H₂/CO [3]. La adición de promotores químicos es importante en cuanto a la mejora del catalizador de hierro, facilitando la reducción del mismo o la adsorción y disociación del H₂ y el CO sobre la superficie del catalizador [4]. Entre los aditivos típicos se encuentran el K [5], la sílice [6], el Mo [7] y también existen estudios acerca de catalizadores bimetálicos Fe-Co [8]. En este trabajo se compara la producción de hidrocarburos en el intervalo C9-C16, correspondiente a combustible para aviación, a través de la reacción FTS sobre catalizadores basados en hierro.

2. Experimental

Se han obtenido los catalizadores Fe 100 %, Fe:K:Mo= 100:6:6 y Fe:Co= 100:6 (siendo relaciones en peso) a los que en el presente estudio se referirán como Fe, Fe/K/Mo y Fe/Co.

En primer lugar, se preparó el Fe₂O₃ mediante precipitación. Para ello se añadió una disolución acuosa (1M) de NH₄OH gota a gota sobre una disolución acuosa de Fe(NO₃)₃·9H₂O con agitación constante a 80 °C hasta alcanzar un pH de 8. Tras ello, se dejó envejecer la mezcla precipitada durante 60 min. Tras filtrar y secar el precipitado a 110 °C, este se calcinó a 450 °C durante 4h con una rampa de calentamiento de 1 °C/min. Posteriormente se añadieron promotores catalíticos (K, Mo y Co) mediante impregnación acuosa, con disoluciones de KNO₃, (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O y CoN₂O₆·6H₂O al Fe₂O₃ para obtener una composición del 6 wt% de cada uno de los promotores. Posteriormente los catalizadores se secaron al aire y fueron calcinados como se ha descrito con anterioridad. Se han empleado XRD, TPR y SEM como técnicas para caracterizar estos materiales. La instalación experimental donde se han llevado a cabo los ensayos catalíticos es una unidad automatizada MICROACTIVITY-REFERENCE, compuesta por un reactor de lecho fijo Y trampas para condensar los productos. Los productos gaseosos han sido analizados on-line con un cromatógrafo de gases

Varian CP-4900 Micro GC con TCD mientras que los productos líquidos de naturaleza orgánica han sido analizados con un cromatógrafo de gases Varian CP-3800 con FID. Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo con una $WHSV_{CO}$ de 135 h^{-1} . Los catalizadores se redujeron durante 10h con una corriente H_2 -CO (2:1). La reacción FT fue llevada a cabo a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ y 20 bar de presión durante 60 h con una corriente alimento de N_2 - H_2 -CO (1:6:3).

3. Resultados y discusión

Los efectos de los promotores en la actividad de la FTS se muestran en la Figura 1. El catalizador de Fe sin promotores muestra una alta actividad al comienzo de la reacción que decae rápidamente debido a la desactivación del mismo. En el caso de los catalizadores Fe/K/Mo y Fe/Co se observa una conversión completa de CO durante las 60h de reacción.

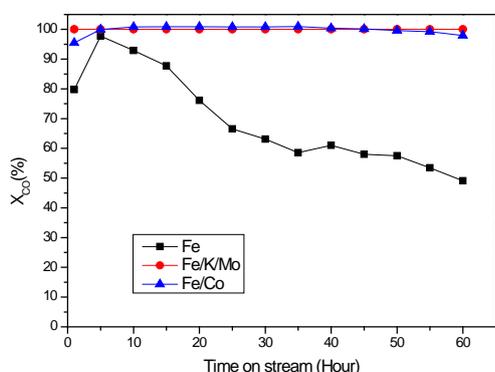


Figura 1. Evolución de la actividad catalítica con el tiempo de reacción

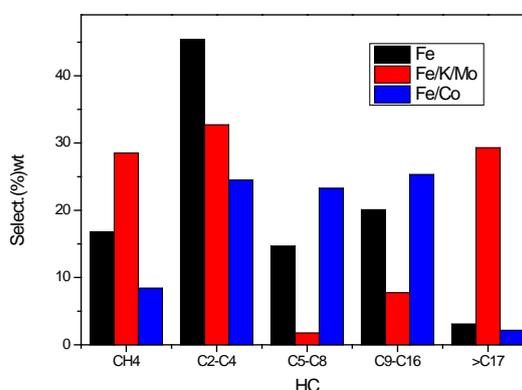


Figura 2. Selectividad hacia hidrocarburos

La distribución de hidrocarburos obtenidos se encuentra representada en la Figura 2. Se observa que la cantidad de HC gaseosos (C1-C4) producida es mayor para el caso de los catalizadores Fe y Fe/K/Mo, mientras que el catalizador Fe/Co produce una selectividad mayor hacia HC ligeros en el rango de la gasolina (C5-C8) y el queroseno (C9-C16). Por otro lado, se aprecia la aparición de ceras (C17+) para el catalizador Fe/K/Mo.

4. Conclusiones

La actividad catalítica de la FTS se mantiene prácticamente en el 100% por la adición de K/Mo o de Co al Fe_2O_3 . Mientras que la adición de K y Mo aumenta la selectividad hacia el rango de hidrocarburos ligeros C1-C4, la producción de hidrocarburos en el rango del queroseno fue mayor para el catalizador de Fe:Co (100:6).

Referencias

1. Boeing. Current market Outlook 2016-2035. www.boeing.com/cmo
2. ASTM International 2009. Standard specification for aviation turbine Fuels. ASTM D1655. www.astm.org
3. S. Abelló & D. Montané. ChemSusChem 4(2011) 1538-1556.
4. Y. Yang, H.-W. Xiang, L. Tian, H. Wang, C.-H. Zhang, Z.-C. Tao, Y.-Y. Xu, B. Zhong, Y.-W. Li, Appl. Catal. A-Gen. 284 (2005) 105-122.
5. R.A. Dector and A.T. Bell, J. Catal. 97 (1986) 121-136.
6. V.U.S. Rao, G.J. Steigel, G.J. Cinquegrane, R.D. Srivastava, Fuel Proc Technol. 30 (1992) 83-107.
7. W. Ma, E. L. Kugler, J. Wright, D. B. Dadyburjor, Energy Fuels 20(2006), 2299-2307.
8. M. Arsalanfar, A.A. Mirzaei a, H.R. Bozorgzadeh, A. Samimi, R. Ghobadi, J. Ind. Eng. Chem. 20 (2014) 1313-1323.

Application of amine transaminase and keto reductase for 4-aminocyclohexanol synthesis

Olha Sviatenko,^a Javier González Sabín, Nicolás Ríos Lombardía, Francisco Morís,^b Matthias Höhne^{c,*}

^a *Ernst-Moritz-Arndt-University Greifswald, Institute of Biochemistry, Department of Biochemistry, Greifswald, Germany*

^b *Entrechem S. L., Edificio Científico Tecnológico, Oviedo, Spain*

^c *Ernst-Moritz-Arndt-University Greifswald, Institute of Biochemistry, Department of Biochemistry, Greifswald, Germany, matthias.hoehne@uni-greifswald.de*

1. Introduction

Our research focuses on the 4-aminocyclohexanol synthesis by a combination of amine transaminase (ATA) and keto reductase (KRED). 4-aminocyclohexanol is a valuable building block for active pharmaceutical ingredients such as derenofylline (A1 adenosine receptor antagonist SLV320) [1], ambroxol (a secretolytic agent) [2, 3] and produced chemically nowadays [2, 4]. As 4-aminocyclohexanol can exist only as *trans*- or *cis*-isomer, it is a quite suitable commercial target and will be used as a model compound for the validation of an enzymatic 1,4-amino alcohol synthesis by the combination of two above-mentioned enzymes.

Within this project the following issues should be resolved: these are minimization of a possible by-product formation (e.g., diol or diamine formation from 1,4-cyclohexanedione) and amino ketone intermediate polymerization. The synthesis combines an amine transaminase (ATA) and a keto reductase (KRED). If the reaction is performed as a sequential one-pot reaction, two options are possible. First step is the conversion of diketone into amino or hydroxy ketone for further hydroxylation or decarboxylation in order to have amino alcohols.

2. Experimental

The first stages of the research project were analytics development for commercially available substrates and products and enzyme screening to find the suitable candidates for the cascade development. To develop analytics for the substrates, products and possible by-products TLC and HPLC with previous 4-chloro-7-nitrobenzo-2-oxa-1,3-diazol (NBD-Cl) derivatization, GC and GC/MS analyses were applied; to identify suitable enzymes for the cascade techniques for recombinant enzyme expression, enzyme assays (photometric (NADH)-assay, acetophenone assay) and biocatalysis screening were applied.

3. Results and discussion

Conditions for qualitative analysis by TLC and quantitative analysis by GC/MS, GC, HPLC were developed for the substrate, intermediates, products and possible by-products. For TLC, staining of the products was difficult and required derivatization with NBD-Cl, which allowed detection of 4-aminocyclohexanol till 0.5 mM concentration. A screening of 24 keto reductases (KREDs) from Codexis, Inc. kit and 4 alcohol dehydrogenases (ADHs) of the lab collection was performed using photometric (NADH)-assay, and in biocatalysis reactions using 1,4-cyclohexanedione, 4-hydroxycyclohexanone, and 4-aminocyclohexanone as substrates, as there are two options for target product synthesis available (Fig. 1, Table 1). No KRED was identified having activity towards 4-aminocyclohexanone. Thus option 2 for production of target amino alcohol via intermediate amino ketone is not feasible. Three KREDs showed excellent activity and

regioselectivity during reduction of cyclohexan-1,4-dione: no or very small amounts of the diol was detected. The highest product and the lowest by-product concentrations for 12 hours of the reaction were obtained for the following enzymes: ADH from *Lactobacillus kefir* and KRED-P2-C11 from Codexis, Inc. kit.

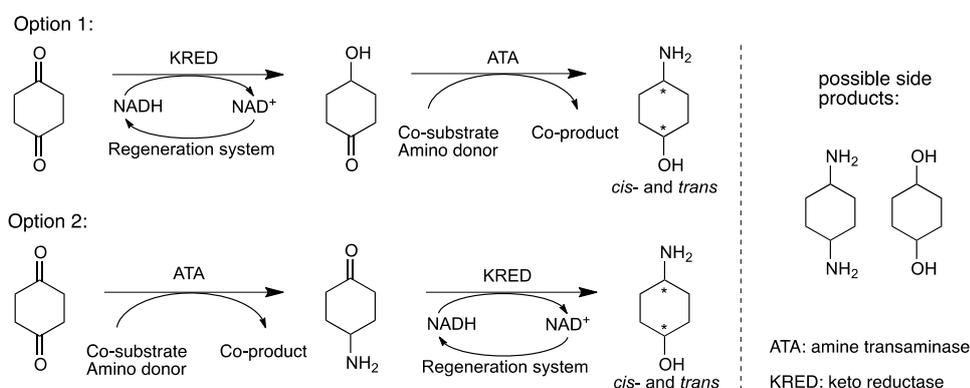


Figure 1. Synthesis of the 1,4-amino alcohol 4-aminocyclohexanol.

Enzyme	Enzyme (as cell lysate) concentration	Hydroxy ketone product concentration, mM	Diol by-product concentration, mM
LK-ADH from <i>Lactobacillus kefir</i>	0.1 mg/ml	45.1	1.2
LB-ADH from <i>Lactobacillus brevis</i>	0.33 mg/ml	30.7	-
RR-ADH from <i>Rhodococcus ruber</i>	0.27 mg/ml	44.6	0.8
KRED #2 P1-B02	0.55 mg/ml	28.2	2.2
KRED #6 P1-C01	0.35 mg/ml	10.7	-
KRED #11 P2-C11	0.04 mg/ml	47.2	0.5
KRED #13 P2-D11	0.55 mg/ml	36.5	1.4

Table 1. KRED and ADH screening of the institute collection. Suitable enzymes identified from the photometric screening were employed in biocatalytic reactions with the following conditions: 50 mM cyclohexanedione, 1.0 mM NAD(P)⁺, 0.76 % (100 mM) isopropanol, 30 °C, 700 rpm, 12 h. Product concentrations were determined using GC/MS.

The Greifswald University collection of 82 ATAs (wild type ATAs and mutants) was employed in a qualitative screening towards conversion of 4-hydroxycyclohexanone (detection via NBD-Cl derivatization and analysis via TLC): 8 ATAs showed product formation with D,L-alanine as amino donor, and 12 ATAs showed product formation with isopropylamine as amino donor.

4. Conclusions

After the analytics could be successfully established, suitable KREDs and ATAs were identified. The latter still need to be characterized in terms of activity and stereoselectivity. It is planned to investigate other ATA mutants for bulky substrates from the Institute collection to detect the best ones which could work with high isopropylamine concentrations, giving sufficient product yields. The ATA reaction conditions will be optimized as well.

References

1. V. Mitrovic, P. Seferovic, S. Dodic et al, *Circ. Heart Fail.* 2 (2009) 0523-0531.
2. Y. Jian, *Fine Chemicals* 17 (2000) 0100 – 0102.
3. X. Qing-Sheng, W. Jian, F. En-hai, X. Ting, *Shandong Chem. Ind.*, 2 (2013), 0001-0002.
4. B. Lehmann, EP 0 909 753 B1, European Patent Office, 2004.

Catalizadores selectivos para la obtención de 2-fenil etanol: Tamaño de partícula e interacción metal soporte como factores clave en la conversión/selectividad.

Juan Pedro Holgado, Angeles López-Martin, Alfonso Caballero

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla y Dpto. de Q. Inorgánica (CSIC-Univ Sevilla)

Av. Américo Vespucio, 49,41092 Sevilla, Spain.

1. Introducción

El 2-fenil-etanol o 2-fenil etil alcohol (2-FEA), también conocido como fenetil alcohol, tiene un aroma floral que recuerda al de las rosas, y es un producto ampliamente utilizado para mejorar el aroma de muchos perfumes y productos cosméticos, tales como jabones, cremas, champús, detergentes, etc.. Usualmente, la síntesis de 2-FEA se lleva a cabo a partir de clorobenceno, o mediante la alquilación de benceno con epóxido de etileno. Ambas reacciones presentan importantes inconvenientes medioambientales y técnicos (1) Alternativamente, el 2-FEA puede obtenerse como un subproducto minoritario del proceso de obtención del óxido de estireno mediante un agente reductor tal como un hidruro metálico o empleando hidrógeno como elemento reductor, con catalizadores típicos tales como Níquel Raney o catalizadores de Platino y Paladio. Los catalizadores basados en Ni para la reducción del epóxido de estireno con hidrógeno, presentan ciertas limitaciones o inconvenientes. Como alternativa, se han evaluado catalizadores basados en Pt o Pd en fase gas o con hidrógeno en fase líquida (2) Aunque en estos casos se han obtenido importantes conversiones y selectividades estos procesos requieren de elevadas presiones de hidrógeno para un funcionamiento óptimo. El trabajo que aquí se presenta aborda la síntesis de catalizadores de Pd y Rh con nanopartículas ultrapequeñas (1-3 nm) soportadas en TiO_2 y Al_2O_3 para la reacción de reducción de epóxido de estireno a 2-FEA, utilizando presión atmosférica de H_2 .

2. Experimental

Los catalizadores se prepararon mediante el método de deposición-precipitación (DP) con urea (3). Brevemente, la cantidad adecuada de soporte (0,5-4,0 grs) es suspendida en agua destilada en cantidad suficiente (100 -500mL) junto a la cantidad adecuada de sal(es) metálica(s) para obtener una carga entre el 0,5 y el 5% (grs de metal por gramos de soporte). Posteriormente, se produce un aumento homogéneo del pH, mediante la hidrólisis térmica de urea. Tras filtración y/o centrifugación el catalizador es secado a temperatura ambiente y un nuevo secado a 80-150°C. Este precursor es sometido a una etapa de calcinación en corriente de aire a 600°C(4h) y posteriormente es sometido a una etapa de reducción, que puede ser llevada a cabo en disolución (empleando reductores tales como N_2H_4 , NaBH_4 , etc) o mediante una corriente gaseosa (H_2 puro o mezclas H_2 /inerte) a temperaturas entre 100 y 600°C.

Los tests catalíticos se realizaron mezclando el epóxido de estireno (0,1-5mL) en un disolvente orgánico (hexano, metanol, etanol, propanol, isopropanol, benceno, tolueno, etc., 10-15mL), tras lo que se suspendía el catalizador y se hace reaccionar la mezcla (50° C) con un burbujeo de hidrógeno (5-100mL/min) a presión atmosférica durante un periodo de tiempo de entre 1h y 24 h.

3. Resultados y discusión

Inicialmente se preparó un amplio conjunto de catalizadores de tipo M/ TiO_2 (donde M= Pd, Au, Ag, Rh y Ru o bimetalicos Au-M), con una carga metálica equimolar. El análisis de las imágenes TEM de estos sistemas, permite determinar que todos los catalizadores presentaban tamaños de partículas metálicas muy pequeñas (1-3 nm), con una estrecha distribución de tamaños. (Figura 1).

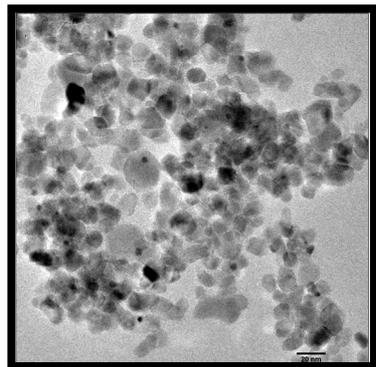


Figura 1: TEM de Pd/TiO₂ reducidas con H₂ (tamaño de Pd aprox 3-4 nm)

- b) Los catalizadores reducidos con H₂ en fase gas (Rh/Al₂O₃ y Rh/TiO₂) son más activos/selectivos que los reducidos con NaBH₄.
- c) El EtOH como disolvente proporciona mejores prestaciones que el Decano. Los catalizadores de Pd/TiO₂ presentan valores de conversiones por encima del 98% y selectividades a 2-FEA por encima del 90% incluso a valores de dilución de 1/5.

En vista de estos resultados, se realizó un estudio sobre el efecto de la temperatura de reducción sobre la muestra Pd/TiO₂ (la que había presentado mejores resultados en los tests anteriores), empleando una dilución de 1/10 y EtOH como disolvente, a una temperatura de 50°C. Si bien tras 24h de reacción todos los catalizadores presentan valores de conversión similares, un análisis cinético permitió determinar que la muestra reducida a 400C era la que mejores valores presentaba tras 1h de reacción, con valores próximos al 90% de conversión. Sin embargo, la muestra reducida a 773K era la que presentaba valores de selectividad finales más altos.

Un estudio combinado mediante XPS (Figura 2) y XAS nos ha permitido deducir que el tamaño de partícula metálica de Pd apenas si varía con los tratamientos de reducción (XAS) y que el área expuesta (XPS) prácticamente tampoco varía. Esto parece indicar que los cambios en la reactividad observados deben estar asociados con cambios en la densidad electrónica de las nanopartículas de Pd, lo que sería compatible con la aparición de un estado SMSI.

4. Conclusiones

Respecto al mecanismo de la reacción, es de tipo L-H, competitivo, y presenta órdenes negativos para el epóxido de estireno. Las reacciones llevadas a cabo sobre distintos disolventes indican una interacción débil entre el sustrato (a través del oxígeno del anillo epoxídico) y la partícula metálica.

Un aumento de la temperatura de reducción mejora la eficacia de los catalizadores, que puede atribuirse a un fenómeno de interacción electrónica metal-soporte compatible con un estado SMSI (4).

Las prestaciones de los catalizadores preparados son superiores a los datos encontrados en la bibliografía, con conversiones totales del epóxido de estireno y selectividades al 2-PEA mayores del 98% tras 3h de reacción, empleando presión atmosférica de H₂, lo que implica una mayor aplicabilidad a nivel industrial.

Referencias

- 1 K. Bauer, D. Garbe, H. Surburg (1990) "Common Fragrance & Flavor Materials", New York.
- 2 Patent WO 2013088454 A1.
- 3 Zanella, R., Delannoy, L., & Louis, C. *Appl. Catal. A*: 2005, 291(1), 62-72.
- 4 Ruppert, A. M., & Paryjczak, T. *Appl. Catal. A*: (2007), 320, 80-90.

Los tests catalíticos realizados sobre este primer conjunto de catalizadores indican que los sistemas de Rh y Pd eran los más activos y selectivos para la reducción del epóxido de estireno a 2-FEA, con una selectividad de más del 97% a diluciones 1/100.

Con objeto de optimizar los distintos parámetros de preparación y reactividad, se realizaron ensayos sobre muestras de Rh y Pd variando a) la naturaleza del soporte (Al₂O₃, TiO₂) b) El tipo de reducción empleado (vía húmeda o vía gaseosa), c) el disolvente empleado (EtOH, Decano), d) el porcentaje de dilución (1/100-1/2) y la temperatura de reducción en fase gaseosa.

Los datos obtenidos mostraban las siguientes tendencias:

- a) Los catalizadores Rh/TiO₂ y Pd/TiO₂ eran más activos/selectivos que los Rh/Al₂O₃ y Pd/Al₂O₃.

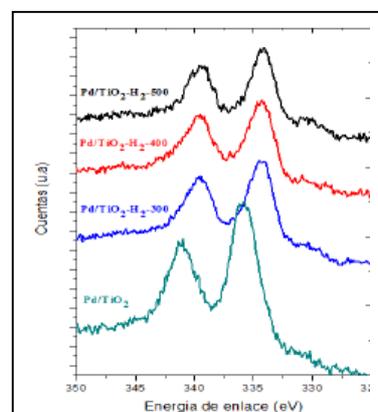


Figura 2: Espectros de fotoemisión de Pd3d de los catalizadores de Pd/TiO₂ reducidos a diferentes temperaturas.

Hydrogenación selectiva de furfural a alcohol tetrahidro-furfurílico mediante catalizadores basados en Ru soportado sobre ZrO_2

Marvin Chávez-Sifontes^a, Marcelo E. Domine^{a,*}

^a Instituto de Tecnología Química (UPV – CSIC). Universidad Politécnica de Valencia. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Avda. Los Naranjos s/n, 46022, Valencia, España

*e-mail: mdomine@itq.upv.es

1. Introducción

La hidrogenación de furfural (FAL) es uno de los procesos más versátiles para la transformación de este compuesto en productos de mayor valor añadido (i.e. alcoholes, lactonas, dioles, etc.) siendo el alcohol furfurílico (FALOH) y el alcohol tetrahidro-furfurílico (THFALOH) dos de sus derivados de mayor importancia¹. A nivel industrial y desde la década de los 30's, se ha utilizado para la hidrogenación en fase gas de furfural a alcohol furfurílico un catalizador de cobre-cromita ($CuCr_2O_4 \cdot CuO$)², el cual presenta como principales desventajas la baja selectividad debido a la necesidad de trabajar a altas temperaturas y presiones de hidrógeno, así como también el riesgo ambiental debido a la toxicidad de las sales de cromo. Como alternativa a este catalizador han sido investigados catalizadores basados en metales como Cu ³ y Ni ⁴, y también catalizadores basados en metales nobles soportados (i.e. Pd, Pt, Ru)⁵. Sin embargo, estos catalizadores presentan como principal problema el control de la selectividad debido a la formación de sub-productos por reacciones colaterales (i.e. apertura del anillo furánico, reacciones de hidroxigenación, etc.)⁶.

En nuestros estudios hemos encontrado que catalizadores basados en Ru soportado (uno de los metales menos estudiado para este proceso) presentan elevada actividad para la hidrogenación de furfural (FAL) en fase líquida utilizando condiciones moderadas de reacción. Además, hemos comprobado que seleccionando adecuadamente el tipo de soporte utilizado podemos controlar la selectividad hacia el alcohol furfurílico (FALOH) o el alcohol tetrahidro-furfurílico (THFALOH), despertando este último producto mayor interés dada la dificultad de su obtención a nivel industrial.

2. Experimental

Se sintetizaron mediante el método de deposición-precipitación utilizando $RuCl_3 \cdot xH_2O$ (Johnson Matthey) como precursor distintos catalizadores basados en Ru (2% en peso) soportado sobre Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , CeO_2 , ZrO_2 Monoclinico, ZrO_2 Tetragonal (soportes comerciales) y ZrO_2 Mezcla ($\approx 60/40$ fase monoclinica/fase tetragonal sintetizado en el ITQ). Los catalizadores fueron caracterizados por distintas técnicas analíticas (XRD, XRF, ICP, TEM, SEM, adsorción de N_2 , etc.). La actividad catalítica en la hidrogenación selectiva de furfural fue evaluada en comparación con la mostrada por el catalizador comercial 5%Ru/C (catalizador de referencia). Las reacciones se llevaron a cabo en micro-reactores de vidrio reforzado (6 mL) equipados con un manómetro para medir la presión, una válvula con sonda para carga de gases y/o extracción de muestras líquidas a diferentes intervalos de tiempo y un agitador magnético. En el reactor se añadieron 1500 mg de una mezcla FAL/1-butanol (25% en peso), 60 mg de catalizador (20% en peso respecto al FAL), se presurizó con H_2 (20 bares); luego el sistema se calentó hasta 100 o 130°C manteniendo agitación y temperatura constantes durante todo el proceso (tiempo de reacción = 6-20 h).

3. Resultados y discusión

En primer lugar, se evaluó la actividad de los catalizadores de Ru soportados llevando a cabo la reacción de hidrogenación de FAL a 100°C concluyéndose que todos los catalizadores sintetizados alcanzan elevadas conversiones de FAL (87-100%) después de 20 horas de reacción. También se comprobó que el tipo de

soporte influye en la selectividad a los productos obtenidos, siendo los catalizadores Ru/Al₂O₃ y Ru/ZrO₂ Mezccla selectivos a THFALOH (85 y 41%, respectivamente), mientras que Ru/TiO₂ y Ru/CeO₂ se mostraron selectivos a FALOH (94 y 98%, respectivamente). Centramos nuestro interés en los catalizadores selectivos a THFALOH e incrementamos la temperatura de la reacción a 130°C, observando que el catalizador Ru/ZrO₂ Mezccla mejora el rendimiento a THFALOH en un 37%, mientras que los catalizadores Ru/Al₂O₃ y Ru/C disminuyen sus rendimientos a THFALOH debido al aumento de la formación de sub-productos (Tabla 1). Además, comprobamos que mientras el catalizador de Ru/Al₂O₃ presenta cierta inestabilidad y pérdida del Ru durante la reacción, el material Ru/ZrO₂ Mezccla es estable y resistente, conservando su actividad después del reuso. Para conocer si la actividad y estabilidad de este catalizador está relacionada directamente con uno de los dos polimorfos que presenta el ZrO₂, estudiamos la reacción de hidrogenación de FAL con tres catalizadores, a saber: Ru/ZrO₂ Monoclínico, Ru/ZrO₂ Tetragonal y Ru/ZrO₂ Mezccla, utilizando como disolvente: 1-butanol y una mezcla H₂O (300 mg)/1-butanol (1200 mg). Como puede observarse en la Figura 1, los rendimientos a THFALOH son muy similares para los tres catalizadores cuando se utiliza 1-butanol como disolvente. Sin embargo, la presencia de agua en el medio evidencia una mayor actividad y selectividad hacia el THFALOH cuando la fase ZrO₂ monoclinica está presente en el catalizador.

En definitiva, los catalizadores de Ru/soportado preparados han resultado activos en la hidrogenación de furfural con elevadas conversiones y selectividad diferenciada hacia los alcoholes furfurílico (FALOH) y tetrahydro-furfurílico (THFALOH) dependiendo del soporte empleado. En particular, Ru/Al₂O₃ y Ru/ZrO₂ Mezccla mostraron los mejores rendimientos a THFALOH, siendo el catalizador Ru/ZrO₂ Mezccla el más activo y estable, incluso en medio acuoso, debido principalmente a la presencia de la fase monoclinica del ZrO₂.

Tabla 1. Actividad catalítica en la hidrogenación de FAL de distintos catalizadores de Ru soportado.

Catalizador (%Ru)	Area Sup. (m ² ·g ⁻¹)	Conversión FAL (%mol)	Rendimiento (%mol)		TON THFALOH
			THFALOH	Otros	
(1,7)Ru/ZrO ₂	67	100	79,1	21,5	170
(1,5)Ru/ZrO ₂ [Reuso 1]	67	100	77,3	15,2	127
(1,6)Ru/Al ₂ O ₃	144	100	75,4	22,7	216
(5,0)Ru/C	-----	100	74,5	21,0	41

Condiciones de reacción: FAL/1-Butanol (300 mg/1200 mg), catalizador (60 mg), temperatura = 130°C, PH₂ = 20 bares, tiempo = 20 h. **Área Sup.:** área superficial calculada por medidas de adsorción de N₂ (método BET). **FAL:** furfural; **THFALOH:** alcohol tetrahydro-furfurílico; **Otros:** productos de apertura del anillo furánico (alcoholes, dioles, etc.) y de condensación (éteres, oligómeros, etc.). **TON:** moles de THFALOH/moles de Ru en el catalizador.

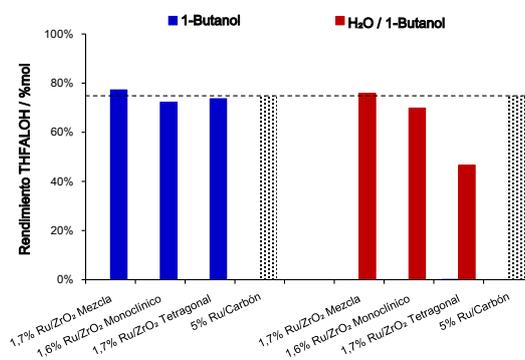


Figura 1. Efecto de la presencia de agua en el rendimiento a THFALOH para catalizadores de Ru/ZrO₂.

4. Referencias

- Hoydonckx E., Van Rhijn W. M., Van Rhijn W., De Vos D. E., Jacobs P. A., *Furfural and Derivatives*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2012**.
- Lazier W. A., *Process for hydrogenating furfural*, US pat., 2077422, **1937**.
- Sitthisa S., Sooknoi T., Mac Y., Balbuena P. B., Resasco D. E., *J. Catal.*, **277** (2011), 1–13.
- Hronec M., Fulajtarová K., Liptaj T., *Appl. Catal. A: Gen.*, **437/438** (2012), 104–111.
- Biradar N. S., Hengne A. A., Birajdar S. N., Swami R., Rode C. V., *Org. Process Res. Dev.*, **18** (2014), 1434-1442.
- Nakagawa Y., Tamura M., Tomishige K., *ACS Catal.*, **3** (2013), 2655–2668.

5. Agradecimientos

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

Estudio de catalizadores NiMoP para el hidrotrocado de Aceite de Ciclo Ligero

R. Palos, E. Rodríguez, A. Gutiérrez*, J. Bilbao, J.M. Arandes

Departamento de Ingeniería Química, Universidad del País Vasco UPV/EHU, Apdo. 644 48080, Bilbao, España

*Autor principal: alazne.gutierrez@ehu.eus

1. Introducción

En la actualidad existe un creciente interés en políticas medioambientales para paliar el problema de las emisiones de contaminantes en la combustión de combustibles de automoción. Entre estos contaminantes, el azufre es uno de los más limitados ya que su contenido máximo en los combustibles diésel ha de ser inferior a 10 ppm¹.

El aceite de ciclo ligero (ACL) es una corriente secundaria de refinería cuya producción está aumentando debido a la creciente demanda de destilados ligeros. En cambio, dado su alto contenido en aromáticos, nitrógeno y azufre, y su bajo índice de cetano su empleo en la formulación de combustibles está muy limitado². En el hidrotrocado de corrientes pesadas se suelen emplear catalizadores bifuncionales con metales de transición, por lo general, Ni y Mo, suelen ser empleados en el hidrotrocado de corrientes pesadas³. Por lo tanto, atendiendo a esta situación, este trabajo se centra en el diseño de catalizadores de NiMo dopados con P con el objeto de obtener un producto con las características óptimas para ser empleado en el *blending* de combustibles.

2. Experimental

El aceite de ciclo ligero (ACL) empleado en este estudio con un punto de ebullición en el rango de temperaturas 111-412 °C, es un producto del craqueo catalítico de gasóleo de vacío (GOV). Su composición ha sido analizada mediante GC×GC-MS obteniéndose: 5,1% de parafinas e isoparafinas, 31,5% de naftenos y 63,4% de aromáticos, de los cuales, un 35,9% son aromáticos de un anillo y el restante 27,5% poliaromáticos. Así mismo, su contenido de azufre es de 10212 ppm.

Tres catalizadores NiMoP (3% Ni, 12% Mo, 1% P) soportados en SBA-15, MCM-41 y un catalizador comercial en equilibrio de FCC han sido empleados en este estudio. Los catalizadores se han caracterizado mediante diversas técnicas de caracterización: isotermas de adsorción-desorción de N₂, quimisorción de H₂, isoterma de adsorción de tert-butilamina y TPD, XRD, HR-TEM, XPS, UV-Vis y Raman.

Las reacciones de hidrotrocado se han llevado a cabo en un reactor de lecho fijo de flujo descendente de 15 cm³. Las condiciones de reacción han sido: 320, 360 y 400 °C, 80 bar; WHSV, 5 h⁻¹; relación H₂/ACL, 1000 (v/v); y TOS, 0-24 h. Previamente a la reacción, el catalizador se ha sulfurado *in situ* con una mezcla H₂S/H₂ (10% vol.), siguiendo una rampa de 5 °C min⁻¹ hasta 450 °C y manteniendo durante 4 h. Los líquidos han sido analizados en un sistema GC×GC-MS 7890A de *Agilent Technologies* empleando detectores FID y MS. El contenido de azufre se ha medido mediante GC con un detector PFPD. Las curvas de destilación simulada se han obtenido mediante norma ATSM 2887 empleando un GC *Agilent Technologies* 6890.

3. Resultados y discusión

En la Figura 1 se muestran los efectos de los diferentes catalizadores estudiados en lo que a la distribución de compuestos azufrados y contenido total de azufre se refiere. Se observa con claridad, el papel crucial

que juega la temperatura tanto en la eliminación total de azufre como en la eliminación de las especies reactivas. Analizando los catalizadores, el catalizador que presenta una mayor eliminación de azufre es el NiMoP/FCC llegando a niveles de HDS de en torno al 95% para las temperaturas de 360 y 400 °C. Con los otros dos catalizadores, únicamente se obtienen valores de HDS razonables a la temperatura de 400 °C siendo del 94% para el NiMoP/MCM-41 y del 90% para el NiMoP/SBA-15.

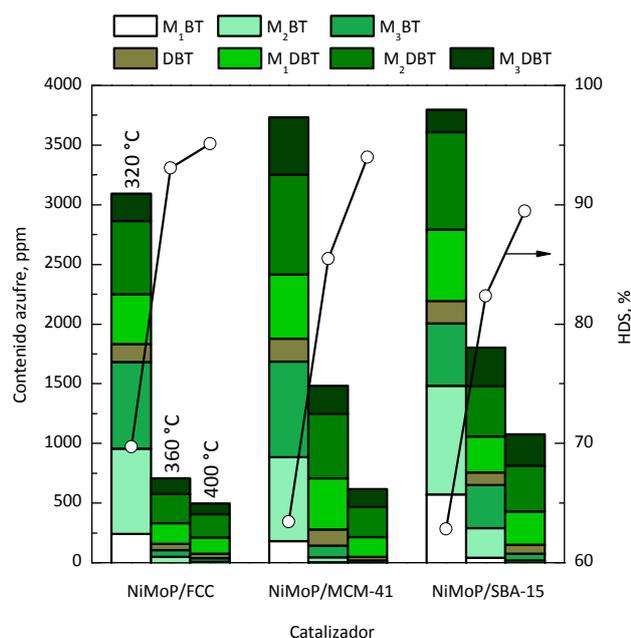


Figura 1. Efecto del catalizador y la temperatura en la distribución de los compuestos de azufre y desulfuración total.

Evaluando la hidrogenación de aromáticos, se obtiene que a pesar de que el contenido total de aromáticos permanece prácticamente constante, sí se observa una importante reducción de poliaromáticos⁴. En este sentido, el catalizador que presenta los mejores resultados es el NiMoP/MCM-41 reduciendo los poliaromáticos en un 85%, mientras que el NiMoP/SBA-15 y el NiMoP/FCC los reducen un 68 y 60%, respectivamente.

Analizando las fracciones en cuanto a su punto de ebullición, se observa una tendencia general en la que la fracción nafta crece en detrimento de las fracciones diésel y gasóleo. Este crecimiento es mayor a mayor temperatura por favorecerse las reacciones de craqueo. A su vez, con el catalizador NiMoP/MCM-41 se obtiene más nafta debido su mayor acidez.

4. Conclusiones

El empleo de catalizadores NiMoP se presenta como una opción interesante a la hora de eliminar azufre de corrientes de refinería, ya que se obtuvieron conversiones de HDS superiores al 90%. Evaluando los soportes de forma global, el catalizador que ofrece un mejor comportamiento es el NiMoP/MCM-41 ya que consigue una buena conversión de HDS (94%), una reducción de poliaromáticos notable (85%) y una mayor conversión de la fracción gasóleo a las fracciones nafta y diésel, de mayor interés comercial.

Agradecimientos

Este trabajo se ha llevado a cabo con el apoyo del Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) del Gobierno de España (CTQ2015-67425R) y los fondos FEDER de la UE.

Referencias

1. Directiva 2009/30/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de abril de 2009.
2. A. Gutiérrez, J.M. Arandes, P. Castaño, M. Olazar, J. Bilbao, *Energy Fuel* 26 (2012) 5897-5904.
3. C. Leyva, J. Ancheyta, L. Mariey, A. Travert, F. Maugé, *Catal. Today* 220-222 (2014) 89-96.
4. C. Peng, X. Fang, R. Zeng, R. Guo, W. Hao, *Catal. Today* 276 (2016) 11-18.

Valorización de clorometanos mediante hidrodechloración con catalizadores metálicos

*C. Fernandez-Ruiz, Salama Omar, José Palomar, Jorge Bedía, Ariadna Alvarez-Montero, J.J. Rodríguez, L.M. Gómez-Sainero

Sección de Ingeniería Química – Departamento de Química Física Aplicada, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España

**Autor principal: carlos.fernandezruiz@uam.es*

1. Introducción

Los clorometanos son compuestos orgánicos volátiles (COV) que generan contaminación medioambiental tanto a nivel atmosférico disminuyendo la capa de ozono como contribuyendo al calentamiento global, además de su efecto nocivo para la salud pública¹. La valorización de estos compuestos mediante hidrodechloración catalítica (HDC) es una alternativa de interés ya que existe una alta demanda de hidrocarburos en las industrias petroquímicas para la obtención de plásticos y otros productos químicos. La mayoría de los estudios realizados se centran en el tratamiento de los clorometanos mediante su transformación a metano, sin embargo, los hidrocarburos C₂ y C₃ tienen un gran interés industrial². En este trabajo se ha evaluado la capacidad de diferentes metales (Ru, Rh, Pt y Pd) para el acoplamiento e hidrodechloración de clorometanos mediante la realización de un estudio teórico de simulación molecular y un estudio experimental de hidrodechloración de diclorometano y cloroformo con catalizadores de los metales soportados en carbón activo en condiciones de operación adecuadas.

2. Procedimiento computacional y experimental

Los estudios computacionales se realizaron con el programa Gaussian 09. Se llevó a cabo un análisis químico-cuántico, basado en la teoría funcional de la densidad (DFT) al nivel computacional B3LYP/Lanl2DZ, para analizar la presencia y estabilidad de los intermedios potenciales involucrados en los mecanismos catalíticos para ir de reactantes (dos moléculas de clorometano e H₂) a productos (etano, etileno y metano). Se utilizó DCM como reactante modelo y clusters de Pd, Pt, Rh y Ru con 6 átomos de metal (M₆).

Posteriormente se prepararon catalizadores de Ru, Rh, Pt y Pd; todos soportados sobre un carbón comercial (Merck) por impregnación a humedad incipiente (1% en peso) y se dejó secar 24h en estufa a 60°C. Los catalizadores se redujeron en corriente de H₂ (50mL/min) a 250°C antes de la reacción. Los experimentos de hidrodechloración se realizaron en un sistema de flujo continuo, con un reactor de lecho fijo, acoplado a un cromatógrafo de gases con detector FID para analizar los productos de reacción. Se utilizó una concentración de clorometano de 1000ppm, relación molar H₂/reactante de 10:1, temperaturas de reacción de 150-400°C y tiempo espacial de 0.8 kg·mol/h.

3. Resultados y discusión

Los mejores resultados en simulación se obtuvieron con los cluster de Pd y Rh. A diferencia de Pt y Ru, ambos metales son capaces de estabilizar los intermedios para la formación de etano y etileno (Tabla 1.) Si bien Rh₆ presentaba energías de estabilización más favorables que el Pd₆, Rh₆ presenta mayores energías de desorción lo que dificulta la formación de los productos.

Tabla 1. Energía de estabilización de los intermedios catalíticos y de desorción de productos generados, calculados por simulación

Catalyst cluster	ΔE^{interm} (Kcal/mol)					ΔE^{desorc} (Kcal/mol)		
	$\cdot\text{CH}_2\text{-}$ intermedio	$\cdot\text{C}_2\text{H}_4\text{-}$ intermedio	$\cdot\text{CH}_3\text{-}$ intermedio	$\text{C}_2\text{H}_6\text{-}$ intermedio	$\text{CH}_4\text{-}$ intermedio	$\text{C}_2\text{H}_4\text{-}$ producto	$\text{C}_2\text{H}_6\text{-}$ producto	$\text{CH}_4\text{-}$ producto
Pd_6^0 (triplete)	-97.8	-140.9	-157.4	-180.7	-212.1	123.3	121.6	130.0
Rh_6^0 (triplete)	-187.6	-181.1	-194.1	-211.4	-222.5	163.5	152.2	140.9

Los resultados experimentales obtenidos se han resumido en la Fig.1, donde destaca el alto rendimiento a compuestos de más de un átomo de carbono que se obtiene con el catalizador de Pd, seguido de Rh, Ru y Pt respectivamente, en concordancia con las predicciones obtenidas mediante simulación.

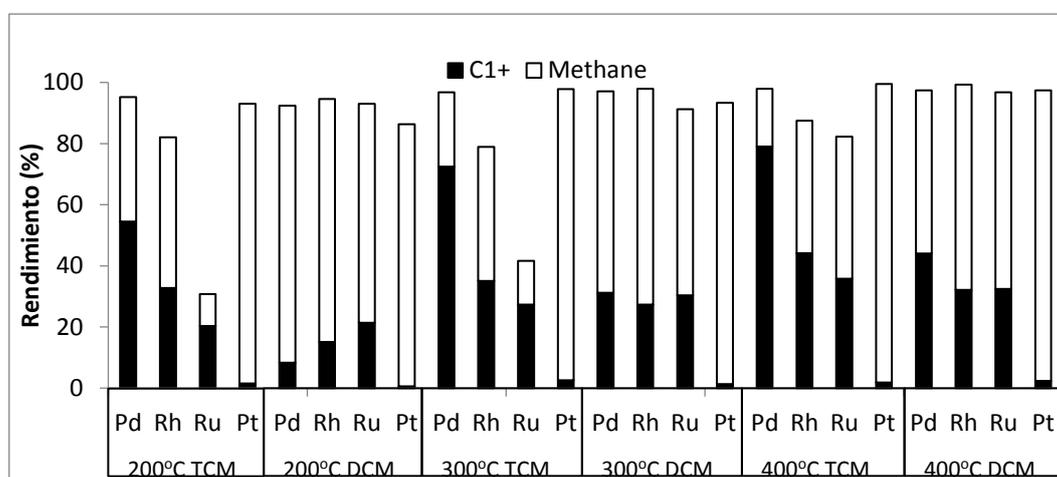


Figura 1. Selectividad a productos no clorados con catalizadores de Pd, Ru, Rh y Pt a diferente temperatura, para DCM y TCM

4. Conclusiones

El Pd es el metal más adecuado para la formación de hidrocarburos C_2 debido a que presenta energías favorables de estabilización de los intermedios y menores energías de desorción de los productos cuando se compara con el Rh. Confirmando los resultados obtenidos en la simulación, con el catalizador de Pd/C se obtuvieron rendimientos a C_{1+} de hasta el 80%. El contenido en etano y etileno alcanzó valores de 55 % y 30% respectivamente.

Agradecimientos: los autores agradecen la financiación del Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) mediante el proyecto CTM 2014-53008. C. Fernández Ruiz agradece su beca predoctoral.

Referencias

1. P. M. Schlosser, S. B. Ambuja, C. F. Gibbons, W. Amina, G. S. Cooper, Environ. Health Perspect. 123 (2015) 114-119
2. M. Martín-Martínez, M. A. Álvarez-Montero, L. M. Gómez-Sainero, R. T. Baker, J. Palomar, S. Omar, S. Eser, J. J. Rodríguez, Appl. Catal. B Environ., 162 (2015) 532-543

Catalizadores basados en Ti-Fe-SiO₂ para la Oxidación Selectiva de Propileno en fase gaseosa mediante O₂

*Jaime García-Aguilar**, *Diego Cazorla-Amorós*, *Ángel Berenguer-Murcia*

Instituto Universitario de Materiales y Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Ap. 99, E-03080 Alicante, España

*Autor principal: jaime.garcia@ua.es

1. Introducción

Debido al gran volumen de producción anual existe un gran interés industrial por la síntesis en fase gaseosa de los compuestos químicos conocidos como prepolímeros como el Óxido de Propileno (C₃H₆O, PO) [1]. En la bibliografía podemos encontrar un gran abanico de catalizadores que están siendo estudiados para dicha reacción. Entre éstos podemos destacar los Au/Ti-SiO₂, que requieren el uso de mezclas de H₂/O₂ (que producen como subproducto de la reacción H₂O, reduciendo así la eficiencia de la reacción [2]). Por este motivo, diseñar catalizadores que eviten el uso de H₂ es uno de los principales retos para dicha reacción. En este sentido, los catalizadores basados en Fe incorporado en SiO₂ han mostrado una considerable actividad catalítica para la producción del PO [3]. En este trabajo, se estudia la incorporación conjunta de dos metales de transición (Fe y Ti) en la estructura de la SiO₂, con la posibilidad de la adición posterior de pequeñas cantidades de K que incrementen la selectividad de los catalizadores [4].

2. Experimental

Para la preparación de los catalizadores se han combinado los procedimientos experimentales descritos en trabajos previos, donde se estudió la incorporación por separado del Fe y del Ti [3,5]. Con el objetivo de comparar el efecto de la incorporación de los metales, en algunos casos se realizaron impregnaciones en exceso de volumen para su depósito. Se emplearon diferentes técnicas, como TEM, FTIR, UV-Vis y UV-Raman para determinar y caracterizar los materiales preparados.

3. Resultados y discusión

En la Tabla 1 se muestran los resultados catalíticos de los materiales preparados en la reacción de epoxidación utilizando una mezcla que contenía 10% C₃H₆, 10% O₂ en He (vol. %) a 350°C. Se observaron importantes modificaciones catalíticas entre los catalizadores con el Ti incorporado o impregnado. Tras la impregnación del catalizador Fe_{0.01}SiO₂ con la misma cantidad (1% mol) de Ti se produce un incremento de la conversión hasta un 9.3% pero no modifica la generación del PO, lo que indica una disminución de su selectividad. Sin embargo, cuando el Ti se incorpora a la estructura junto al Fe, se produce un aumento tanto de la conversión de propileno como de la generación del PO.

Por otro lado, la impregnación de Ti sobre el Fe_{0.005}SiO₂ (Fe_{0.005}-IMP-Ti_{0.01}SiO₂) disminuye la conversión de propileno y la generación de PO, lo que reduce su selectividad hasta 28.3%. Cuando se incorpora una cantidad superior de Ti (Fe_{0.005}Ti_{0.01}SiO₂) se observa una considerable reducción de la conversión, pero obteniendo selectividades superiores al 60%. Sin embargo, cuando se incorporan la misma carga de Ti y Fe

(con una relación molar M/Si de 0.005 en ambos casos), la conversión de propileno aumenta hasta un 6.4% y la generación del PO disminuye, reduciendo así la selectividad hacia PO.

Para establecer el papel del Ti es necesaria la caracterización de los materiales mediante las técnicas anteriormente mencionadas. Sin embargo, se pueden postular diferentes posibilidades cuando el Ti es añadido a los catalizadores; cuando se trata de Ti impregnado, es posible que dicho Ti (en sus posibles especies) pueda bloquear los sitios de activos de Fe. Por otro lado, cuando se incorpora a la estructura de la sílice, podemos modificar la acidez superficial del catalizador (facilitando el craqueo del propileno) pero a su vez aumentando la interacción con el propileno para su posterior epoxidación.

Tabla 1. Resultados catalíticos de los Ti-Fe-Silicatos a 350°C.

Catalizador	Conversión de C ₃ H ₆ (%)	Generación de PO (%)	Selectividad (%)		
			PO	Otros	CO ₂
Fe _{0.01} SiO ₂	7.8	1.9	24.6	< 0.5	~75
Fe _{0.01} -IMP-Ti _{0.01} SiO ₂	9.3	1.9	20.4	< 1	~79
Fe _{0.01} Ti _{0.01} SiO ₂	11.2	2.3	20.7	< 1	~79
Fe _{0.005} SiO ₂	5.5	1.8	33.6	< 0.5	~66
Fe _{0.005} -IMP-Ti _{0.01} SiO ₂	4.6	1.3	28.3	< 0.5	~71
Fe _{0.005} Ti _{0.01} SiO ₂	1.7	1.1	64.5	< 0.5	~35
Fe _{0.005} Ti _{0.005} SiO ₂	6.4	1.5	23.5	< 0.5	~76

4. Conclusiones

La adición de Ti mediante diferentes procedimientos a los ya estudiados Fe-SiO₂ permite su modificación. A través de este procedimiento ha sido posible aumentar la conversión de propileno por encima del 10% (con una baja selectividad ~20%) o la mejora de la selectividad hasta valores superiores al 60% (reduciendo la conversión de propileno a 1.7%) todo ello sin la adición de promotores alcalinos.

Agradecimientos

Los autores agradecen al MINECO (proyectos CTQ2015-66080-R MINECO/FEDER y BES-2013-063678) y a la Generalitat Valenciana (PROMETEOII/2014/010) por la financiación recibida.

Referencias

- [1] S.J. Khatib, S.T. Oyama, *Catal. Rev.* 57 (2015) 306–344.
- [2] T. Ishida, H. Koga, M. Okumura, M. Haruta, *Chem. Rec.* 16 (2016) 2278–2293.
- [3] J. García-Aguilar, I. Miguel-García, J. Juan-Juan, I. Such-Basáñez, E. San Fabián, D. Cazorla-Amorós, Á. Berenguer-Murcia, *J. Catal.* 338 (2016) 154–167.
- [4] X. Wang, Q. Zhang, S. Yang, Y. Wang, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 23500–23508.
- [5] J. García-Aguilar, M. Navlani-García, Á. Berenguer-Murcia, K. Mori, Y. Kuwahara, H. Yamashita, D. Cazorla-Amorós, *RSC Adv.* 6 (2016) 91768–91772.

Modelo cinético para la desactivación del catalizador Ni/La₂O₃-αAl₂O₃ en el reformado con vapor de bio-oil

Beatriz Valle*, Aitor Arandia, Borja Aramburu, Javier Bilbao, Ana G. Gayubo

Dpto. Ingeniería Química, Universidad del País Vasco UPV-EHU, Apdo. 644, 48080, Bilbao

*beatriz.valle@ehu.es

1. Introducción

El reformado con vapor (SR) de bio-oil, mezcla compleja de oxigenados y agua obtenida en la pirólisis rápida de biomasa, es una ruta interesante para la producción de H₂ a gran escala¹. La propuesta de modelos cinéticos para este proceso es necesaria para abordar el diseño, simulación y optimización del proceso de cara a su implantación industrial. Este es un reto aún pendiente, ya que se han desarrollado modelos para describir la cinética a tiempo cero del SR de compuestos puros (metanol, etanol, glicerol), de una mezcla de oxigenados², o de un bio-oil real³, pero no hay referencias previas de modelos que cuantifiquen la desactivación en el SR de bio-oil. Este trabajo pretende cubrir esta laguna, proponiendo una ecuación cinética para la desactivación del catalizador Ni/La₂O₃-αAl₂O₃ en el SR de bio-oil, que complete el modelo cinético a tiempo cero previamente establecido por los autores para este proceso³.

2. Experimental

Los experimentos se han llevado a cabo en un equipo de reacción con reactor de lecho fluidizado, conectado en línea con un Micro-GC *Agilent 3000* para análisis de los productos. Las condiciones de operación han sido: 550-700 °C; relación molar vapor/carbono (S/C) 1.5-6; tiempo espacial, hasta 0.38 g_{cat}h/g_{bio-oil}. El catalizador Ni/La₂O₃-αAl₂O₃ (10 % Ni y 9 % La₂O₃, preparado por impregnación a humedad incipiente) se reduce a 700 °C durante 2 h en corriente de H₂-He (5 vol. % de H₂) antes de cada reacción.

3. Resultados y discusión

El esquema cinético considerado tiene 6 etapas de reacción³: SR de bio-oil (C_{3.9}H_{6.1}O_{3.0}), reacción WGS, descomposición térmica/catalítica de bio-oil en (CO+CH₄+H₂) y en (CO₂+hidrocarburos+H₂), SR de metano y SR de hidrocarburos. La velocidad de reacción de cada etapa *j* a tiempo *t* (*r_j^t*) se calcula con la expresión:

$$r_j = \rho_b r_{j0}^c \cdot a + r_j^t \quad (1)$$

donde el primer sumando es la contribución catalítica, siendo ρ_b la masa de catalizador por unidad de volumen total del reactor, r_{j0}^c es la velocidad de reacción a tiempo cero, determinada previamente³ y la actividad del catalizador, *a*, se asume igual para todas las etapas (desactivación no selectiva). El término r_j^t cuantifica la contribución térmica a la velocidad de cada reacción, y es constante con el tiempo.

Se han considerado modelos cinéticos de desactivación de diferente complejidad. La discriminación de modelos y el cálculo de los parámetros cinéticos de mejor ajuste se ha llevado a cabo mediante regresión no lineal múltiple, minimizando la suma de cuadrados residuales entre los valores experimentales y calculados de fracción molar de los componentes del medio de reacción (H₂, CO₂, CO, CH₄, hidrocarburos, agua y bio-oil) con un programa de cálculo en Matlab. La evolución con el tiempo de las fracciones molares para cada condición experimental se ha calculado integrando simultáneamente los balances de materia de cada componente y la ecuación cinética de desactivación, utilizando un procedimiento de integración

basado en la cuadratura de Gauss-Legendre, que define un mallado bidimensional (respecto a la posición longitudinal y respecto del tiempo de reacción). Dado que se ha trabajado en lecho fluidizado (esto es, con actividad uniforme del lecho catalítico), para cada tiempo de reacción la actividad correspondiente a un valor de tiempo espacial τ_z (es decir, a una longitud z del lecho) se calcula como la media de la actividad previamente calculada en las posiciones longitudinales del lecho inferiores a dicho valor τ_z (ec. 2).

$$a = \frac{\int_0^{\tau_z} a_\tau d\tau}{\tau_z} \quad (2)$$

Las ecuaciones 3 y 4 describen el modelo cinético de mejor ajuste y la correspondiente constante cinética de desactivación (con sus intervalos de confianza al 95%). La Figura 1 muestra que este modelo es adecuado para predecir la evolución con el tiempo de reacción de la composición tanto del producto principal (H_2) como la peculiar evolución de los productos minoritarios (CO y CH_4) durante el SR del bio-oil sobre catalizador $Ni/La_2O_3-\alpha Al_2O_3$.

$$-\frac{da}{dt} = k_d P_{\text{bio-oil}}^2 a^{2.5} \quad (3)$$

$$k_d = (7.64 \pm 0.122) \cdot 10^2 \exp \left[-\frac{13.89 \pm 0.77}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{873} \right) \right] \quad (4)$$

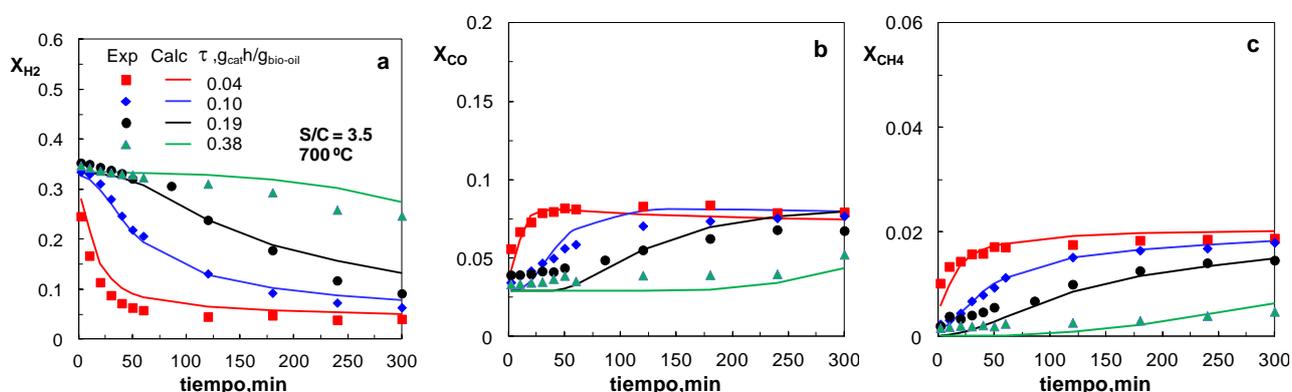


Figura 1. Calidad del ajuste del modelo cinético (líneas) a los valores experimentales (puntos) de evolución con el tiempo de reacción de la fracción molar de H_2 (a), CO (b) y CH_4 (c). 700 °C, S/C, 3.5, tiempo espacial (τ), 0.04-0.38 $g_{\text{cat}}/h/g_{\text{bio-oil}}$.

4. Conclusiones

La ecuación cinética de desactivación de mejor ajuste considera a los oxigenados del bio-oil como responsables de la desactivación del catalizador, con un orden de reacción 2, y asume un orden de desactivación de 2.5. El modelo propuesto es adecuado para predecir la composición del medio de reacción y su evolución con el tiempo en un amplio intervalo de condiciones de operación, por lo que es una herramienta útil de cara al escalado y optimización del proceso de reformado con vapor de bio-oil.

Referencias

1. E. Heracleous., Int. J. of Hydrogen Energy 36 (2011) 11501-11511.
2. M. Bakhtiari, M.A. Zahid, H. Ibrahim, A. Khan. Chemical Engineering Science 123 (2015) 363-374.
3. A. Gayubo, B. Valle, B. Aramburu, C. Montero, J. Bilbao. XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis (2016) O-4-206.

Modeling of a reactor for the reduction of CO₂ under hydrothermal conditions**D. Roman-Gonzalez^a, A. Moro^a, F. Burgos^a, R. Sambade^a, E. Pérez^b, A. Nieto-Márquez^{*c}, A. Martín^a, M.D. Bermejo^a**^aHigh Pressure Process Group, Department of Chemical Engineering and Environmental Technology, University of Valladolid (SPAIN),^bTERMOCAL Research Group, Thermodynamics and Calibration, University of Valladolid, Escuela de Ingenierías Industriales, Paseo del Cauce 59, E-47011 Valladolid, Spain^cDepartment of Mechanical, Chemical and Industrial Design Engineering, ETSIDI-UPM, Madrid (SPAIN),

*antonio.nieto@upm.es

1. Introducción

Hydrothermal reduction of CO₂ is a process for the reduction of CO₂ in aqueous media at temperatures between 250 and 350°C. It has a number of advantages, being the main ones the high conversions of CO₂ sometimes reaching 80%, the potential of being easily integrated with process of absorption of CO₂ in basic solutions and that it is not necessary to use hydrogen as reductant, as it is produced when water contacts with metals or organics in hydrothermal conditions. Nevertheless, it has been studied only at laboratory scale and it is far from scaling up.

In this work, the influence of temperature and residence time in the reduction of sodium bicarbonate using Zn as reductant is studied using batch reactors at temperatures between 250 and 325°C and residence times from 10 to 180 min, and the data are used to develop a mathematical model that will contribute to the scaling of the process

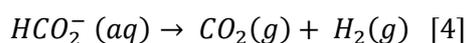
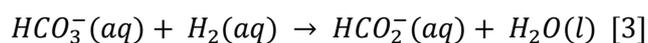
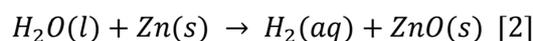
2. Experimental

Reactions were investigated at three temperatures (275, 300, 325 °C) for residence times up to 180 min. Experiments were carried out using batch reactors with an inner volume of approx. 15 ml. The reactor was loaded with a known amount of sodium bicarbonate solution (0.042 g/mL), filling approximately half of its volume. A known weight of Zn-powder was added (molar ratio Zn/NaHCO₃ = 5). The reactors were introduced in an oven preheated to the reaction temperature. After the desired reaction time the reactor is extracted from the oven and quenched to room temperature by immersion in cold water. The reaction products are recovered, the solid and liquid fraction separated and analyzed separately. The volume of the liquid sample was measured to assure that no leaks are present during the reaction. For the HPLC analysis an Aminex HPX-87 column was used, the mobile phase was 0.005M H₂SO₄ at a flow rate of 0.6 ml/min, the temperature was 60°C and an IR2414 detector was used.

3. Results and discussion

The results were used to develop a mathematical model to describe the process. The model considers that Zn is reacting with water to produce hydrogen and directly with bicarbonate to produce formate. The Zn is rapidly oxidized to ZnO, and after that point the reaction proceeds slowly by direct reaction of bicarbonate

with H_2 dissolved in the aqueous media. At the same time the formate can decompose to produce CO_2 or CO . Additionally, ZnO has been reported as a good catalyst in the reduction reaction, so the overall process presents an autocatalytic behavior.



The Zn is considered to follow a shrinking core reaction model, and for the selection of the controlling mechanism, the evolution of the conversion and the relation of the particle radius at any moment will be studied. The mass balance of all the involved species was considered.

In Figure 1, it is observed that the model shows a good prediction of both our experimental data and data from literature:

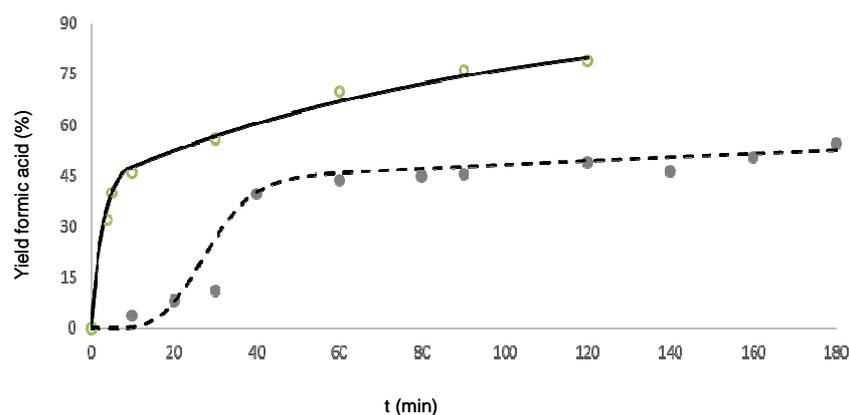


Figura 1. Comparison of the predictions of the model with bicarbonate reduction at 275°C, with a Zn/bicarbonate ratio=10 (empty symbol (Jin et al (2014) and with a ratio Zn/bicarbonate=5 (solid symbol, this work)

4. Conclusions

Batch hydrothermal reactions of conversion of sodium bicarbonate to formate were performed at temperatures from 250-325°C using Zn as reductant. Conversions were as high as 50% with selectivities towards formate near to 100%.

The data were used to adjust a mathematical model able to describe both our data and data from literature.

Acknowledgements

This project has been funded by MINECO through project ENE2014-53459-R. DR-G thanks Ministerio de Educación, Cultura y Deporte for FPU predoctoral contract. EPV thanks JCyL for posdoctoral fellowship. MDB thanks MINECO for Ramon y Cajal Position

References

1. F. Jin, X. Zeng, J. Liu, Y. Jin, L. Wang, H. Zhong, G. Yao, Z.Huo , Scientific Reports 4 (2014) 4503

Estudio cinético de la reacción de reformado seco de metano con catalizadores estructurados de Ni-Ru

Inés Reyero^{a, b*}, Victoria Garcilaso^c, Andrea Álvarez^c, Leidy Marcela Martínez^c, Fernando Bimbela^{a, b}, Miguel Ángel Centeno^c, Luis M. Gandía^{a, b}

^a Grupo de Reactores Químicos y Biorreactores, Departamento de Química Aplicada, Universidad Pública de Navarra, Pamplona, 31006, España

^b Institute for Advanced Materials (InaMat), Universidad Pública de Navarra, Pamplona, 31006, España

^c Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Universidad de Sevilla-CSIC, Sevilla, 41092, España

*Autora principal: ines.reyero@unavarra.es

1. Introducción

El crecimiento de la demanda energética y la preocupación por el cambio climático han impulsado el interés por la valorización de los principales gases responsables del efecto invernadero, como son CH₄ y CO₂. Una de las alternativas más interesantes es el reformado seco de metano, en el que es habitual emplear catalizadores de Ni. El principal inconveniente de estos catalizadores es su rápida desactivación por formación de depósitos carbonosos. El desarrollo de catalizadores bimetálicos basados en Ni en combinación con metales nobles puede contribuir a solucionar el problema de la coquización. Por ello, el objetivo general de este trabajo es el desarrollo de catalizadores Ni-Ru como fase activa en el reformado seco de metano. Las principales características de la reacción de reformado seco son su naturaleza fuertemente endotérmica, así como las limitaciones de los fenómenos de transporte y las caídas de presión producidas en el reactor catalítico cuando se utiliza una configuración de lecho fijo. En este sentido, los reactores catalíticos estructurados presentan una serie de ventajas derivadas de su comportamiento hidrodinámico superior, minimizando las caídas de presión en el reactor y mejorando los fenómenos de transporte. Además, el empleo de catalizadores estructurados cobra un especial interés en el estudio de procesos en régimen cinético.

En el caso de la reacción de reformado seco de metano, se han propuesto diversas ecuaciones cinéticas en estudios realizados con catalizadores en polvo en lecho fijo para distintas fases activas. Sin embargo, el número de estudios con catalizadores estructurados es aún escaso. El objetivo específico del trabajo que se presenta es el estudio cinético del reformado seco de metano para producir gas de síntesis empleando como catalizador monolitos metálicos recubiertos con una fase activa de Ni-Ru.

2. Experimental

Se prepararon catalizadores con 15 % de Ni y 0,5 % de Ru soportados sobre 10 % MgO - Al₂O₃. Los sustratos metálicos empleados para los catalizadores estructurados fueron micromonolitos de acero inoxidable (diámetro 17 mm, longitud 30 mm, 1478 cpsi), los cuales se recubrieron en sucesivas etapas hasta alcanzar una carga de catalizador en torno a 150 mg. Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en las siguientes condiciones de reacción: temperaturas entre 675-725 °C, presiones absolutas entre 5-7 bar, relaciones molares CH₄/CO₂ entre 0,8-1,2 y velocidades espaciales entre 1200-2700 L N/(g_{cat}·h). Se asumió temperatura constante a lo largo del reactor y se obtuvieron los datos cinéticos en condiciones de régimen diferencial (conversión de CH₄ inferior al 15 %).

3. Resultados y discusión

Los catalizadores estudiados mostraron una excelente estabilidad, sin apreciarse pérdida de actividad significativa en las condiciones experimentales aplicadas y mostrando una buena reproducibilidad. Se consideraron en primer lugar diversos modelos cinéticos propuestos en la bibliografía para catalizadores en polvo. El mejor ajuste se consiguió con la expresión cinética dada como Ecuación 1, donde se consideran las presiones parciales de los compuestos (P_i), las constantes cinética y de equilibrio para la reacción de reformado seco de metano (k_{DR} y K_{DR} , respectivamente), y las constantes de equilibrio de adsorción para los compuestos indicados (K_{CH_4} , K_{CO} y K_{CO_2}):

$$(-R_A) = \frac{k_{DR} \cdot P_{CO_2} \cdot P_{CH_4}}{(1 + K_{CH_4} \cdot P_{CH_4} + K_{CO} \cdot P_{CO}) \cdot (1 + K_{CO_2} \cdot P_{CO_2})} \cdot \left(1 - \frac{P_{CO}^2 \cdot P_{H_2}^2}{K_{DR} \cdot P_{CO_2} \cdot P_{CH_4}}\right)$$

Ecuación 1: Ecuación cinética propuesta para el reformado seco de metano catalizada por Ni-Ru.

En la Figura 1 se comparan los valores de velocidad de reacción obtenidos teóricamente a partir de la ecuación cinética propuesta y los valores experimentales (las líneas a trazos corresponden a una desviación del $\pm 10\%$). Como puede apreciarse, la bondad del ajuste es elevada ($R^2 \approx 0,83$). Esto pone de manifiesto que la ecuación cinética propuesta es adecuada a efectos de diseño del reactor. El valor resultante de la estimación de parámetros de la Ecuación 1 para la energía de activación de la reacción de reformado seco de metano es de 70,7 kJ/mol, que se encuentra en concordancia con valores propuestos en la bibliografía.

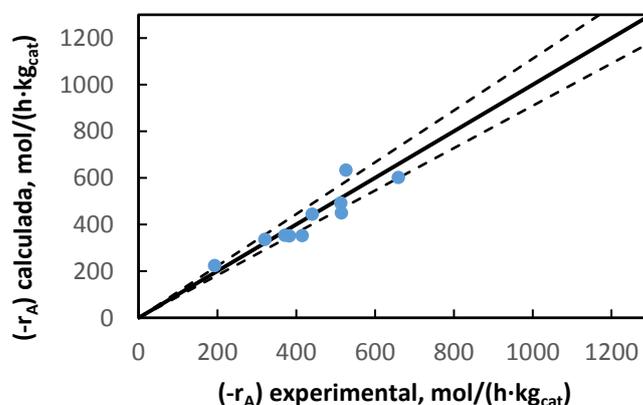


Figura 1. Comparación de las velocidades de reacción obtenidas experimentalmente y a partir de la ecuación cinética propuesta

4. Conclusiones

Los micromonolitos de Ni-Ru ensayados han mostrado una buena actividad y estabilidad. La ecuación cinética postulada en este trabajo, en la que se proponen órdenes de reacción unitarios para las presiones parciales de CH_4 y CO_2 , ajusta de manera satisfactoria los datos experimentales obtenidos. Se utilizará esta expresión cinética obtenida para el modelado del sistema mediante dinámica de fluidos computacional (CFD) en trabajos futuros.

Agradecimientos

Los autores desean expresar su gratitud al Ministerio de Economía y Competitividad (ENE2015-66975-C3), Junta de Andalucía (TEP-8196) y el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) por la financiación del presente trabajo.

Alta actividad foto-catalítica en el UV de óxidos de cinc sintetizados por tres procedimientos diferentes: Una evaluación comparativa

C. Jaramillo-Páez^a, J.A. Navío^{a,*}, M^a C. Hidalgo^a, M. Macías^a

^a Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro Mixto Universidad de Sevilla-CSIC, Américo Vespucio 49, 41092 Sevilla, España.

*Autor principal: navio@us.es

1. Introducción

La foto-catálisis heterogénea es un proceso avanzado de oxidación (PAO), que ha sido objeto de numerosos estudios y aplicaciones, particularmente utilizando el óxido comercial de TiO₂ (P25, Evonik). El óxido de cinc (ZnO) se ha considerado a menudo una alternativa válida al TiO₂ debido a sus buenas características opto-electrónicas, catalíticas y foto-químicas junto con su bajo coste^{1,2}. Con el objetivo de mejorar el rendimiento foto-catalítico del ZnO para aplicaciones prácticas, se han desarrollado diversos tipos de aproximaciones sintéticas, que incluyen, entre otras, el método de crecimiento hidrotérmico / solvotérmico, método sol-gel, método asistido por ultrasonidos, deposición química en fase vapor, etc. con el objetivo de preparar partículas de ZnO con diferentes tamaños y morfologías. Sin embargo, todos estos métodos requieren condiciones de reacción relativamente severas tales como alta temperatura, técnicas sofisticadas, alta pureza de gases, caudal de gas ajustable, materias primas costosas, etc. Por lo tanto, es importante encontrar un método simple y rentable para la síntesis de nano-partículas cristalinas de ZnO.

2. Experimental

Se ha sintetizado el ZnO por tres procedimientos diferentes: método de precipitación acuosa convencional, método hidrotérmico (H) y método asistido por microondas (MW). El diagrama de flujo de la Figura 1 ilustra los procedimientos de síntesis a partir de los precursores indicados. Los catalizadores preparados se caracterizaron por diversas técnicas: DRX, S_{BET}, FE-SEM, TEM y UV-Vis (en modo de reflectancia difusa).

3. Resultados y discusión

En los tres procedimientos, se obtiene el mismo material, la hidrocincita [Zn₅(CO₃)₂(OH)₆] (Figura 1), que evoluciona hasta el ZnO cristalino después de tratamientos térmicos de calcinación. Hemos investigado el efecto que la temperatura de calcinación, a un mismo tiempo (2 h), ejerce en las propiedades ópticas, texturales y en las estructurales. Los estudios foto-catalíticos se realizaron utilizando dos sustratos seleccionados, Naranja de Metilo y Fenol, como sustratos modelo tóxicos (uno colorante y el otro transparente). Los resultados comparativos de la actividad foto-catalítica frente a los dos sustratos, estimados en términos de velocidades iniciales de reacción estandarizadas por unidad de superficie, se recogen en la Figura 2. El tratamiento de calcinación conduce a una mejora significativa en las propiedades foto-catalíticas hasta los 500°C, 2 h. Aunque la calcinación a diferentes temperaturas no afecta de manera significativa a las propiedades de absorción óptica, sin embargo afecta no sólo al área superficial sino también a las características estructurales, siendo la diferencia entre las intensidades relativas de caras expuestas (I₁₀₀ y I₀₀₂) críticas para obtener una notable foto-actividad, optimizada en las muestras calcinadas

a 400°C 2 h. Elegida esta temperatura de calcinación de 400°C 2 h, no se observan variaciones significativas en las actividades foto-catalíticas de los óxidos de cinc obtenidos por los tres métodos (Figura 2), por lo que la utilización de la preparación mediante un método de precipitación convencional, en lugar de un método hidrotérmal o asistido por microondas, sería una alternativa más simple y menos costosa. En cualquier caso, los óxidos de cinc preparados por los tres procedimientos indicados, presentan actividades foto-catalíticas superiores a la que presenta el óxido comercial TiO₂(P25) utilizado como referencia (Figura 2).

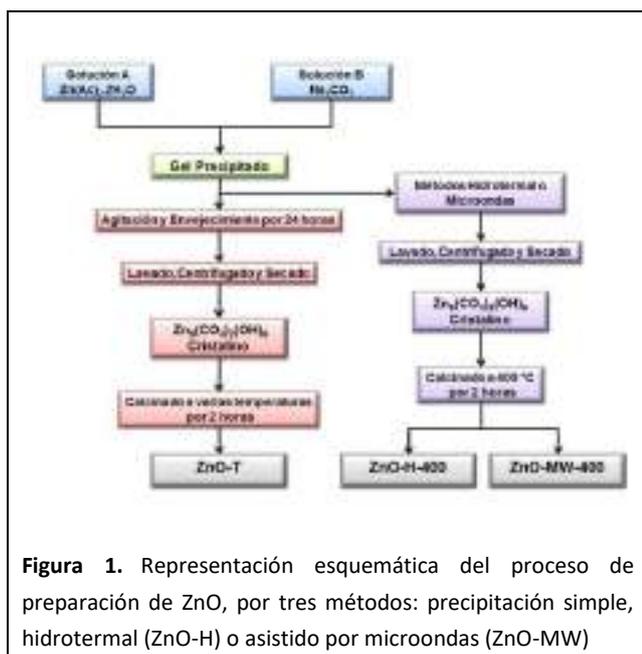


Figura 1. Representación esquemática del proceso de preparación de ZnO, por tres métodos: precipitación simple, hidrotérmal (ZnO-H) o asistido por microondas (ZnO-MW)

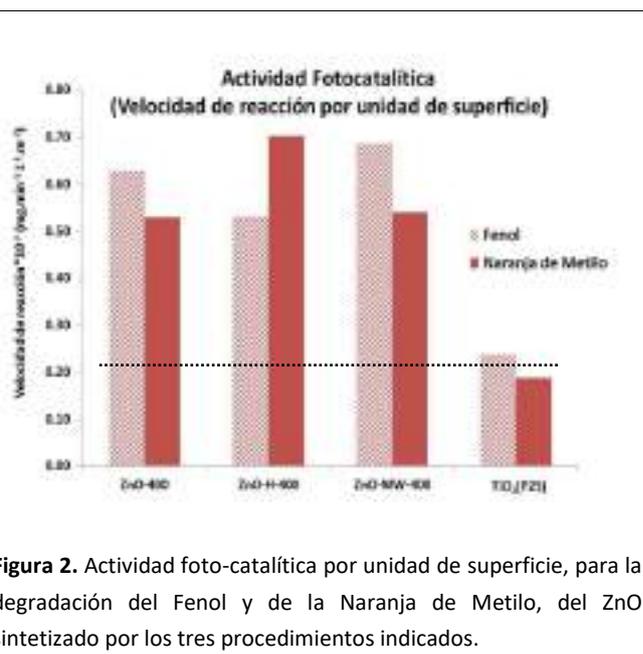


Figura 2. Actividad foto-catalítica por unidad de superficie, para la degradación del Fenol y de la Naranja de Metilo, del ZnO sintetizado por los tres procedimientos indicados.

4. Conclusiones

La síntesis de ZnO por tres procedimientos diferentes (precipitación convencional, tratamiento hidrotérmal y por microondas) genera, en los tres casos, el mismo precursor hidrocincita [Zn₅(CO₃)₂(OH)₆] el cual, tras posteriores tratamientos térmicos de calcinación, evoluciona hasta ZnO cristalino. A partir de los resultados de DRX, se ha podido establecer que una mínima diferencia entre las intensidades relativas de caras expuestas (I₁₀₀ y I₀₀₂) es un factor crucial para obtener buenas propiedades foto-catalíticas. Esta mínima diferencia se consigue, en nuestros casos por tratamientos térmicos de calcinación a 400°C, 2 h. Elegida esta temperatura, no se aprecian variaciones muy marcadas entre las actividades foto-catalíticas de los óxidos de cinc obtenidos por los tres procedimientos, existiendo pequeñas diferencias que dependen de la naturaleza del sustrato elegido y que pueden atribuirse a diferencias texturales entre los óxidos. En cualquier caso, los óxidos de cinc obtenidos muestran, para cada sustrato, actividades foto-catalíticas en el UV que son superiores a las que presenta el óxido comercial TiO₂(P25) utilizado como referencia.

Agradecimientos. Se agradece la financiación recibida CTQ2015-64664-C2-2-P (MINECO/FEDER UE).

Referencias

1. S.K. Pardeshi, A.B. Patil, J. Mol. Catal. A Chem. 308 (2009) 32–40.
2. M. Miyauchi, A. Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto, Chem. Mater. 14 (2002) 2812–2816.

Actividad foto-catalítica en el visible del TiO₂ dopado con nitrógeno preparado por un procedimiento combinado Sol-Gel/Solvotermal

J.A.Navío,^{a,*} M^a C. Hidalgo,^a G. Restrepo^b, J.M.Marín^b

^aInstituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro Mixto Universidad de Sevilla-CSIC, Américo Vespucio 49, 41092 Sevilla, España.

^b Procesos Físicoquímicos Aplicados. Universidad de Antioquía, Carrera 53 #61-30, Medellín, Colombia

*Autor principal: navio@us.es

1. Introducción

El TiO₂ ha sido y sigue siendo un material que tiene un alto interés en los procesos foto-catalíticos heterogéneos, debido a su estabilidad, alto poder oxidativo y baja toxicidad, lo que hace que sea deseable en diversas aplicaciones. Sin embargo, como consecuencia de su alto *band gap* (3.0-3.2 eV) solo presenta actividad bajo iluminación UV-A, limitando su uso en aplicaciones con iluminación solar. Por este motivo, en las últimas décadas se ha desarrollado, con mayor o menos éxito, numerosos estudios tratando de extender su rango de absorción óptica para mejorar su respuesta foto-catalítica. En este sentido, el dopaje aniónico, en particular con N, ha conducido a generar materiales TiO_{2-x}N_x con características mejoradas, a través de la creación de estados localizados y centros de color, responsables de ampliar su respuesta al visible. En el presente trabajo se ha llevado a cabo la síntesis controlada, caracterización y evaluación de la actividad foto-catalítica de materiales TiO₂ dopados con nitrógeno.

2. Experimental

Los materiales, fueron preparados, a través de síntesis sol-gel seguida de tratamiento solvotermal, utilizando Tetraetil ortotitanato (TEOT) como precursor de Ti(IV) en Isopropanol y NH₄OH tanto como agente precipitante como fuente de nitruración. Manteniendo una relación Isopropanol/Ti constante, se prepararon soluciones añadiendo el precursor de N en distintas relaciones molares N/Ti. Tras 2 h en agitación contante, se ajustó el pH (variable del proceso) a un valor óptimo de 5 mediante la adición controlada de una disolución acuosa de ácido clorhídrico. El tratamiento solvotermal se realizó a 200°C por 2 h. Los materiales preparados se sometieron a post tratamientos térmicos de calcinación a 400°C, 2 h. Diversas técnicas de caracterización han sido empleados, como DRX, SEM, S_{BET}, espectroscopia UV-vis en modo de reflectancia difusa y XPS. La actividad foto-catalítica fue evaluada siguiendo la degradación de fenol bajo dos condiciones de iluminación diferentes: UV-vis y visible y reportadas en términos de velocidades iniciales de degradación.

3. Resultados y discusión

Los resultados de DRX indicaron que las muestras obtenidas son amorfas aunque el tratamiento de calcinación a 400°C conduce a la formación de la fase anatasa exclusivamente, tanto para el material sin dopaje de N (blanco) como para el dopado con N (N-TiO₂). En la Tabla 1 se recogen algunos de los valores comparativos de las propiedades fisicoquímicas de los materiales sintetizados. Con independencias de otros parámetros fisicoquímicos, se observa que la incorporación de N conduce a una disminución del *band gap* a un valor de 2.95 eV lo que indica que se consigue un desplazamiento de la absorción óptica hacia el

visible. Los análisis de XPS evidenciaron un pico a una energía de enlace de 400 eV que ha sido asociado a especies intersticiales de nitrógeno enlazado en la red de TiO_2 ¹.

Tabla1. Propiedades fisicoquímicas de los materiales TiO_2 (sin dopar) y dopado con N (N-TiO_2 , N:Ti = 0.25) preparados a pH=5.0 y calcinados a 400°C, 2 h.

	Tamaño de cristalito (nm)	Volumen de poro (cm^3/g)	Diámetro promedio de poro (nm)	S_{BET} (m^2/g)	Band gap (eV)
TiO_2 (sin dopar)	23	0.064	5.32	41	3.18
N-TiO_2 (dopado con N)	14	0.184	6.95	77	2.95

Los resultados comparativos de las velocidades iniciales de la degradación foto-catalítica del fenol bajo las dos condiciones de iluminación, indican una clara mejora de la actividad de las muestras de TiO_2 tras la incorporación de nitrógeno en las mismas, tanto en el UV-vis como en el visible (Figura 1). Por otra parte, en la Figura 2, se evidencia que con el N-TiO_2 se obtienen menores valores del Carbono Orgánico Total (TOC) bajo ambas condiciones de iluminación.

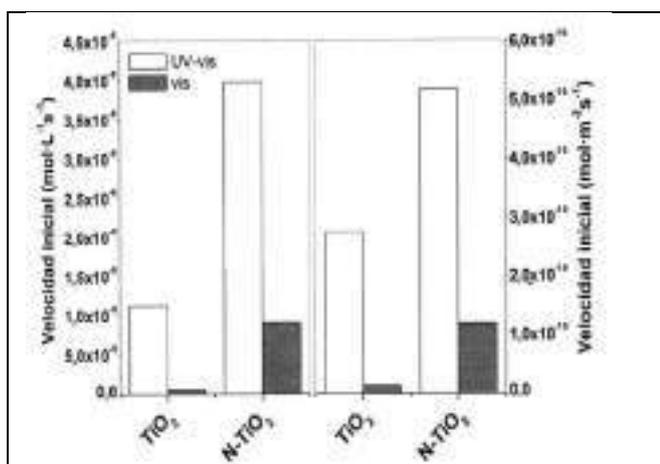


Figura 1. Velocidades iniciales de degradación de fenol con las muestras indicadas TiO_2 (sin dopar) y dopadas con N (N-TiO_2 , N:Ti = 0.25) preparadas a pH=5 y calcinadas a 400°C, 2 h. A la derecha, se recogen las velocidades estandarizadas (por unidad de superficie del catalizador)

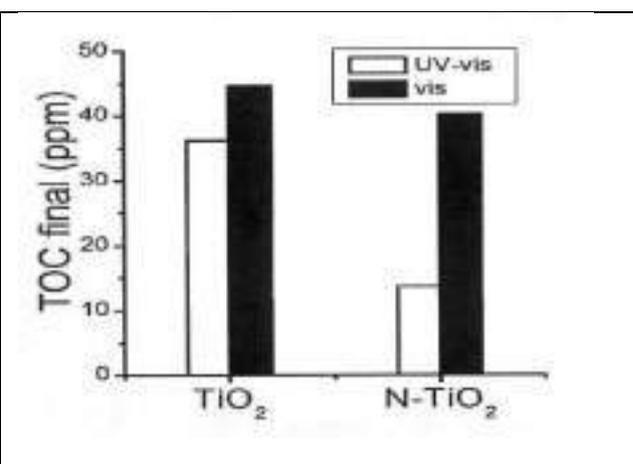


Figura 2. Concentraciones finales (120 min de iluminación) del COT en los ensayos de las muestras indicadas TiO_2 (sin dopar) y dopadas con N (N-TiO_2 , N:Ti = 0.25) preparadas a pH=5 y calcinadas a 400°C, 2 h, bajo las dos condiciones de iluminación empleadas.

4. Conclusiones

Bajo el método de síntesis propuesto, una baja relación N:Ti y un pH intermedio de preparación dan lugar a un foto-catalizador N-TiO_2 que supera considerablemente al material intrínseco tanto con una S_{BET} como con un rango de absorción desplazado hacia el visible y una mejor foto-actividad particularmente bajo iluminación UV-visible (iluminación solar simulada).

Agradecimientos. Se agradece la financiación recibida CTQ2015-64664-C2-2-P (MINECO/FEDER UE).

Referencias

1. F. Peng, et al., Journal of Solid State Chemistry, 181 (2008) 130-136.

Acoplamiento de WO_3 con un TiO_2 pre-sintetizado con exposición preferente de la cara {001}: Efecto de la incorporación del WO_3 en la actividad foto-catalítica.

M.A. Lara,^a M^a. C. Hidalgo,^a J.A. Navío^{a,*}

^a Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro Mixto Universidad de Sevilla-CSIC, Américo Vespucio 49, 41092 Sevilla, España

*Autor principal: navio@us.es

1. Introducción

Una cuestión importante que rige la eficiencia de la degradación foto-catalítica es minimizar la recombinación de los portadores de cargas (electrón-hueco) generados tras el proceso de absorción óptica del foto-catalizador, maximizando la transferencia de electrones interfacial para capturar los portadores de cargas foto-generados. Debido a las limitaciones relacionadas con asegurar una foto-activación eficaz, en las últimas décadas ha aumentado el interés en la búsqueda de rutas sintéticas y estrategias para ir más allá de la longitud de onda umbral de 388 nm, que corresponde al *band gap* ($E_g \approx 3.1\text{-}3.2$ eV) del TiO_2 , el catalizador más utilizado en los procesos foto-catalíticos. Entre las diversas estrategias publicadas, se ha estudiado el acoplamiento de WO_3 para mejorar la actividad foto-catalítica del TiO_2 , ya que el WO_3 ($E_g = 2.8$ eV) puede funcionar como una especie aceptora de electrones, a través de una hetero-unión de tipo II¹.

2. Experimental

El acoplamiento del sistema $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ se llevó a cabo mediante la adición del WO_3 (obtenido por el método He y col.², en el sol-gel previamente preparado a partir de Isopropóxido de titanio(IV) empleando HF acuoso que genera un TiO_2 con una exposición preferente de la cara {001} y que denominaremos como $\text{TiO}_2\text{-I(HF)}$. Esta mezcla fue llevada a un proceso hidrotermal durante 24 h a una temperatura de 200°C. Tras un enfriamiento posterior, se recogió, por filtración, un material que fue lavado dos veces con 500 mL de agua destilada y una vez con 100 mL de etanol absoluto, y que a continuación fue secado en estufa a 100 °C por 12 h. Las cantidades de WO_3 agregadas se fijaron en 1% WO_3 y 2.5% de WO_3 (porcentajes en peso) y los materiales obtenidos se denominan $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ (1%) y $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ (2.5%) respectivamente. Estos materiales han sido ampliamente caracterizados mediante diversas técnicas: DRX, (UV-Vis Reflectancia difusa), S_{BET} , FE-SEM, HR-TEM, FRX, EDX, etc. Las evaluaciones foto-catalíticas se estudiaron utilizando Naranja de Metilo ($C_0 = 20$ ppm) y Fenol ($C_0 = 50$ ppm) así como especies Cr(VI) ($C_0 = 100$ ppm) como sustratos tóxicos en agua. En todos los casos, los resultados obtenidos fueron comparados tanto con el óxido comercial de referencia TiO_2 (P25, Evonik) como con el óxido facetado TiO_2 denominado $\text{TiO}_2\text{-I(HF)}$. Así mismo, tras los ensayos foto-catalíticos, se hicieron evaluaciones del carbono orgánico total (TOC).

3. Resultados y discusión

La sinergia $\text{TiO}_2\text{-I(HF)}/\text{WO}_3$ ha mostrado ser efectiva, consiguiéndose que el sistema acoplado se comporte de manera eficiente no solo en los ensayos de oxidación de Naranja de Metilo y Fenol bajo iluminación UV-Visible sino también bajo iluminación en la zona visible (Fig. 1), así como en la reducción de Cr(VI) bajo iluminación UV-Visible (Fig.2), obteniéndose mejores velocidades iniciales de reacción foto-catalítica que

las obtenidas, en las mismas condiciones, para el óxido facetado $\text{TiO}_2\text{-I(HF)}$ o para el óxido de referencia $\text{TiO}_2\text{(P25)}$.

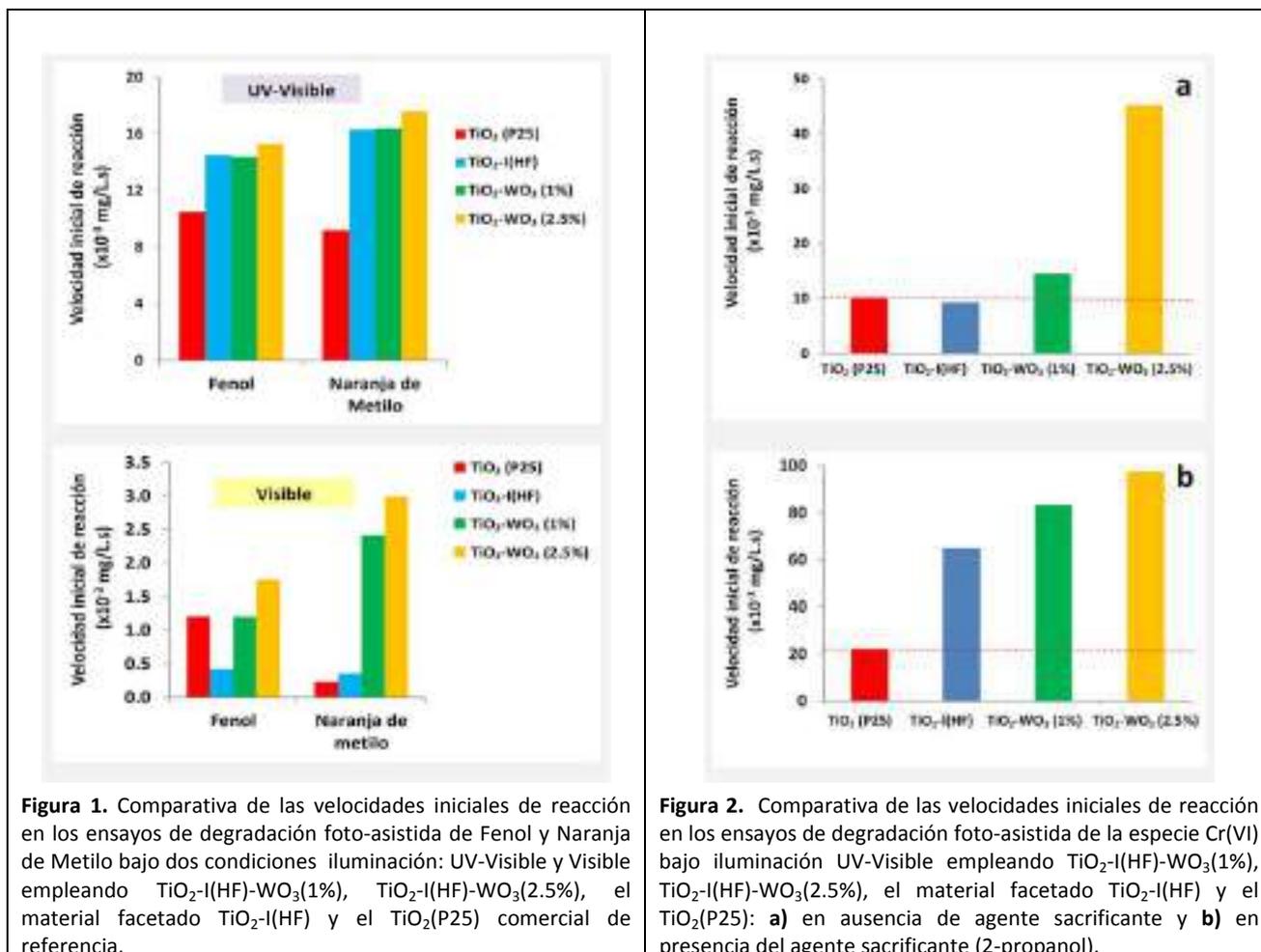


Figura 1. Comparativa de las velocidades iniciales de reacción en los ensayos de degradación foto-asistida de Fenol y Naranja de Metilo bajo dos condiciones iluminación: UV-Visible y Visible empleando $\text{TiO}_2\text{-I(HF)-WO}_3\text{(1\%)}$, $\text{TiO}_2\text{-I(HF)-WO}_3\text{(2.5\%)}$, el material facetado $\text{TiO}_2\text{-I(HF)}$ y el $\text{TiO}_2\text{(P25)}$ comercial de referencia.

Figura 2. Comparativa de las velocidades iniciales de reacción en los ensayos de degradación foto-asistida de la especie Cr(VI) bajo iluminación UV-Visible empleando $\text{TiO}_2\text{-I(HF)-WO}_3\text{(1\%)}$, $\text{TiO}_2\text{-I(HF)-WO}_3\text{(2.5\%)}$, el material facetado $\text{TiO}_2\text{-I(HF)}$ y el $\text{TiO}_2\text{(P25)}$: **a)** en ausencia de agente sacrificante y **b)** en presencia del agente sacrificante (2-propanol).

4. Conclusiones

Como conclusión general puede establecerse que el acoplamiento de WO_3 con el $\text{TiO}_2\text{-I(HF)}$ con exposición preferente de la cara $\{001\}$, permite conseguir el objetivo de optimizar propiedades foto-catalíticas de un material facetado previamente seleccionado [el $\text{TiO}_2\text{-I(HF)}$], el cual por sí mismo presenta una mejora substancial con respecto al $\text{TiO}_2\text{(P25)}$ comercial, consiguiéndose implementar su foto-actividad tras la incorporación de WO_3 , con resultados prometedores a efectos de disminuir las limitaciones del $\text{TiO}_2\text{(P25)}$ en cuanto a su foto-actividad (tanto en procesos de oxidación como de reducción), aprovechando un mayor porcentaje de radiación solar (UV-Visible).

Agradecimientos. Se agradece la financiación recibida CTQ2015-64664-C2-2-P (MINECO/FEDER UE).

References

1. J. Yang, X. Zhang, H. Liu, C. Wang, S. Liu, P. Sun, L. Wang, Y. Liu, *Catalysis Today* 201 (2013) 195–202.
2. G. He, G.-L. He, A. Li, X. Li, X. Wang, Y. Fang, Y. Xu, *J. Mol. Catal. A Chem.* 385 (2014) 106–111.

CHEMICAL AND PHOTOASSISTED DEGRADATION OF CYANIDES AND THIOCYANATES

Juan José Viña Mediavilla^a, María Quevedo-Alvaré^a, Iván Iglesias-Sainz^a, Julia Ayala Espina^a, Begoña Fernández Pérez^a, Conchi O. Ania^{b, c}

^aUniversidad de Oviedo, Oviedo, Spain

^bInstituto Nacional del Carbón (INCAR, CSIC), 33011, Oviedo, Spain.

^cCEMHTI (UPR 3079), CNRS, Univ. Orléans, 45071 Orléans, France.

*Corresponding author: conchi.ania@cnrs-orleans.fr

1. Introduction (11-point boldface)

Cyanides and thiocyanates are formed in several industrial processes such as gold mining activities and the production of coke in steel factories; both pose major environmental and health concerns as they can be generated in high concentrations in the industrial effluents. With more stringent environmental regulations coming to force, the search of new and more effective methods to reduce their concentration down to acceptable limits becomes a priority [1,2]. The use of oxidation processes as clean and efficient technologies for wastewater treatment appears as an interesting alternative for the degradation of recalcitrant pollutants; particularly the use of advanced oxidation processes (AOPs) that involve the generation of highly oxidative radical species. The objective of this work is to investigate the catalytic destruction of cyanides and thiocyanates typically present in wastewater effluents of the mining industry, using chemical and photoassisted oxidation reactions. Special attention is paid to the different catalytic power of metallic species in homogenous phase, as well as various photocatalysts in heterogeneous phase.

2. Experimental

Chemical oxidation was carried out using potassium permanganate as oxidant, as described elsewhere [3]; briefly, different amounts of KMnO_4 were put in contact with a solution containing cyanides and/or thiocyanides (pH was adjusted to 12-14 with lime) and allowed to react under vigorous stirring for 20 min. Photolysis and photodegradation experiments were carried out in a batch reactor (450 mL), with and without photocatalyst, using a high pressure mercury lamp (125 W) as UV source. The photooxidation was explored in the absence and presence of catalysts (i.e., semiconductors) at various catalysts loadings. The concentrations of cyanides, thiocyanides and intermediate degradation compounds were determined by flow injection analysis and ionic HPLC. All the experiments were done in duplicate with deviations below 5% in all cases; reported data represent the average values.

3. Results and discussion

The chemical oxidation of cyanides was fast, and completed after 20 min for high oxidation ratio. The reaction kinetics was increased by 5 times when small amounts of copper were added in the solution. In the case of thiocyanides oxidation using permanganate, the concentration of cyanides increased with the amount of permanganate used. The trend followed a plateau at dosages of permanganate of 1 mmol and above, suggesting that permanganate is capable of inducing the breakdown of thiocyanates when both

species are simultaneously present in the solution. Also, the appearance of the plateau suggests that the rate of the chemical oxidation of thiocyanates is slow, compared to that of cyanides [3].

On the other hand, the use of UV light also promoted the photooxidation of both compounds, being the reaction more efficient in oxic conditions. The analysis of the intermediates formed by ionic HPLC revealed that, along with a decrease in the peak assigned to SCN, new peaks corresponding to sulfates, cyanides, cyanates and ammonium are formed. The intensities of all these peaks increased with the irradiation time, particularly in the presence of dissolved oxygen. Also, during the experiments a solid precipitate was observed upon the irradiation of the solution; the amount of solid formed was very small (ca. less than 5 mg/L of solution treated for 6 hours under UV light), and the EDX analysis indicated that it is mainly composed of sulfur. Another important characteristic is the strong odor of the synthetic solutions after irradiation, which suggests the presence of polysulfides.

4. Conclusions

Our results have shown that potassium permanganate is an excellent oxidant for the degradation of cyanide species present in mining effluents due to its high efficiency for the breakdown of cyanides and thiocyanides under basic conditions, as well as a simple production and handling method. The degradation kinetics is fast even at high pollutants concentration, and it is largely accelerated in the presences of Cu(II) in solution. On the other hand, photooxidation studies showed that the conversion of cyanide species is favored in the presence of dissolved oxygen, with NH_4^+ , SO_4^{2-} , S_2^{2-} and $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ as main intermediates. In the absence of a catalyst, the photolytic degradation using a 254 nm lamp enabled the almost complete degradation of thiocyanates at low concentrations, whereas the use of light energy of higher wavelengths (above 350 nm) drastically decreased the efficiency.

Acknowledgements

Authors thank the financial support of Spanish MINECO (grant CTM2014-56770-R).

References

1. T.I. Mudder, M. Botz, K.A. Hagelstein. *The Chemistry and Treatment of Cyanidation Wastes*, 2001.
2. W.D. Gould, M. King, B.R. Mohapatra, R.A. Cameron, A. Kapoor, D.W. Koren, *Minerals Engineering* 34 (2012) 38–47.
3. B. Fernández-Pérez, *Desarrollo de un nuevo método para la eliminación de cianuro de aguas residuales de mina*, PhD Thesis, University of Oviedo, 2007.

Optimización de las condiciones de síntesis para composites TiO₂-rGO aplicados a la fotodegradación de fenol en aguas

G. Luna-Sanguino¹, A. Tolosana-Moranchel², J. A. Casas², A. Bahamonde¹, M. Faraldos¹

¹Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, ICP-CSIC. C/Marie Curie 2, 28049 Madrid.

gema.lunas@estudiante.uam.es

²Sección de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, UAM. C/ Francisco Tomás y Valiente 7, 28049 Madrid

1. Introducción.

La fotocatalisis heterogénea es una tecnología aplicable al tratamiento de aguas residuales que permite la eliminación de compuestos orgánicos con elevada efectividad y bajo coste. El fotocatalizador más empleado es el TiO₂ aunque tiene el inconveniente de su anchura de banda prohibida, que corresponde a la región del espectro electromagnético del ultravioleta cercano, de manera que absorbe sólo una pequeña parte del espectro solar. Hoy en día, por tanto, es cada vez más relevante la incorporación de nuevos materiales al TiO₂ con el fin de aumentar su eficiencia fotocatalítica con luz solar [1]. Entre los materiales que actualmente se están utilizando para preparar catalizadores híbridos con elevada fotoeficiencia en el rango UV-Visible del espectro solar destaca el grafeno, por sus excelentes propiedades: gran área superficial, elevada movilidad electrónica, buena conducción térmica y estabilidad [2]. En este contexto, el objetivo de este trabajo ha consistido en optimizar la síntesis de catalizadores híbridos de TiO₂-rGO (óxido de grafeno reducido) para lograr una mejora importante en la eficiencia de su actividad fotocatalítica. Por tanto, se ha analizado la influencia de distintos parámetros de las condiciones de síntesis (tiempo, temperatura, etc.) de composites TiO₂-rGO en el estudio de su eficiencia en la fotodegradación catalítica de fenol en agua.

2. Experimental.

El catalizador de TiO₂ (P25) y el GO (óxido de grafeno) fueron suministrados por Evonik y Graphenea respectivamente. La preparación de los composites se realizó mediante síntesis hidrotermal en un reactor autoclave en las condiciones de tiempo y temperatura deseadas, dónde se produce además la reducción del GO. Las medidas de fotoactividad en la degradación de fenol (50 mg·L⁻¹) con 250 mg·L⁻¹ de catalizador, se llevaron a cabo en un fotoreactor tipo slurry semicontinuo rodeado de 10 lámparas fluorescentes de 15W cada una. Se utilizaron dos tipos de lámparas fluorescentes: Black Light Blue, que presentan una banda de emisión centrada en 360 nm, y Daylight, de emisión en el rango visible con una distribución espectral similar a la del espectro solar. La reacción se siguió mediante el análisis de carbono orgánico total (TOC) y cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). Todos los composites sintetizados fueron caracterizados mediante técnicas físico-químicas (DRX, UV-VIS, Raman, etc).

3. Resultados y discusión.

En la Figura 1 se muestra la evolución de la concentración de TOC y de fenol con el tiempo de irradiación para todos los fotocatalizadores TiO₂-rGO sintetizados con diferentes temperaturas y tiempos durante el proceso hidrotermal.

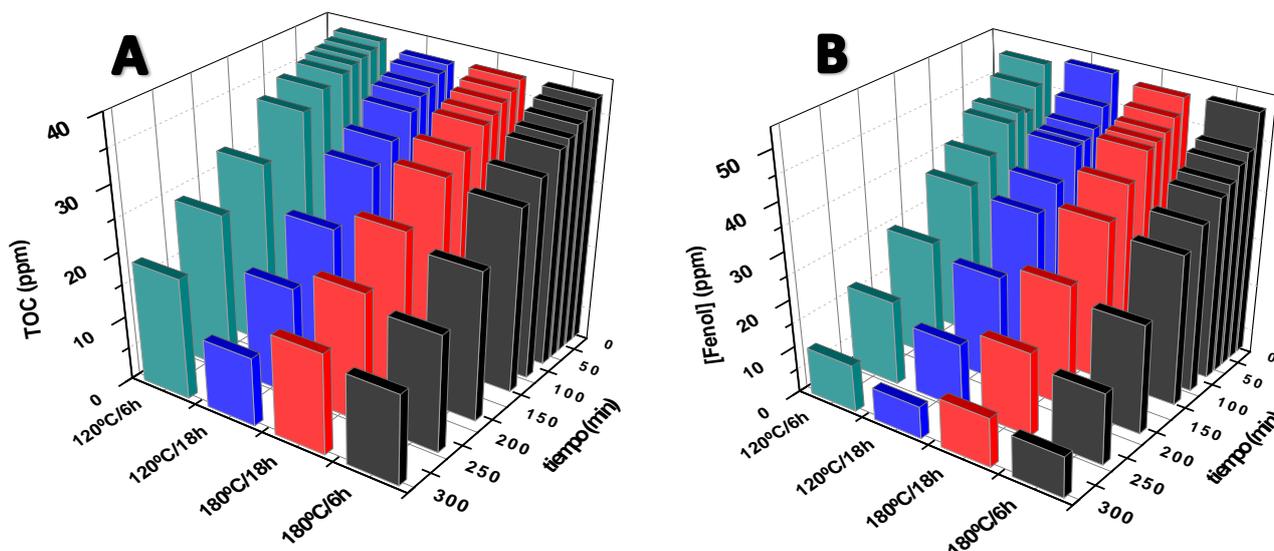


Figura 1. Evolución de la concentración de TOC (A) y de fenol (B) a lo largo de la reacción para cada composite P25-rGO estudiado.

El composite sintetizado a 120°C durante 18h presenta los mejores resultados, dando lugar a menores concentraciones finales de TOC y de fenol, como puede verse en la Figura 1. Además, cabe destacar en este composite un decrecimiento más acentuado de la concentración entre los sucesivos tiempos, lo que implica una mayor velocidad de fotodegradación. La tabla 1 recoge algunas de las propiedades más características de cada catalizador como el valor del band-gap y los porcentajes de anatasa y rutilo; así como los datos de los porcentajes de conversión de TOC y de fenol en cada una de las reacciones. De este modo se puede comprobar que el catalizador sintetizado a 120°C/18h presenta un menor valor del band-gap y una ligera rutilación al interactuar el TiO₂ con el grafeno, lo que parece contribuir positivamente para obtener con ello porcentajes de degradación más elevados.

Tabla 1. Resultados obtenidos para composites P25-rGO, sintetizados a distintos tiempos y temperaturas, en la degradación de fenol y en su caracterización. (0.5 wt% GO con respecto a P25).

Tiempo (h)	T (°C)	%X TOC	%X FENOL	Band-Gap (eV)	Anatasa (%)	Rutilo (%)
6	120	55.2	79.9	2.95	82	18
18	180	58.2	79.0	2.82	78	22
6	180	62.4	82.6	2.87	73	27
18	120	71.1	86.5	2.76	74	26

4. Conclusiones.

Un prolongado tiempo de síntesis y temperatura moderada de 120°C durante el proceso hidrotermal de síntesis permiten, según los resultados obtenidos, alcanzar una mejor interacción entre el TiO₂ y el grafeno, consiguiendo reducir el band-gap, y un aumento en los porcentajes de las conversiones de TOC y fenol.

Referencias.

1. P. Fernández-Ibáñez, M.I. Polo-López, S. Malato, S. Wadhwa, J.W.J. Hamilton, P.S.M. Dunlop, R. D'Sa, E. Magee, K. O'Shea, D.D. Dionysiou, J.A. Byrne. *Chemical Engineering Journal*, 261 (2015) 36-44.
2. P. Calza, C. Hadjicostas, V.A. Sakkas, M. Sarro, C. Minero, C. Medana, T.A. Albanis, *Applied Catalysis B: Environmental*. 183 (2016) 96-106.

Titanium local order and photocatalytic performance of N- and O-doped TiO₂ anatase

Igor Krivtsov,^{a*} Marina Ilkaeva,^a Eduardo Salas-Colera,^b Zakariae Amghouz,^c José R. García,^a Salvador Ordóñez,^d Eva Díaz^d

^aDepartment of Organic and Inorganic Chemistry, University of Oviedo-CINN, 33006 Oviedo, Spain.

^bSpanish CRG BM25 SpLine Beamline at the ESRF, 71 Avenue de Martyrs, F-38043 Grenoble, France.

^cDepartment of Materials Science and Metallurgical Engineering, University of Oviedo, 33203 Gijón, Spain.

^dDepartment of Chemical and Environmental Engineering, University of Oviedo, 33006 Oviedo, Spain.

*Corresponding author: Uo247495@uniovi.es

1. Introduction

Introduction of non-metal dopants into TiO₂ anatase structure generally pursues its activation under visible-light. However, the reduction of band-gap is not the only consequence of heteroatoms incorporation. The presence of dopants leads to the formation of defects in TiO₂ crystalline network. The oxygen vacancies created as the result are responsible for the net-charge imbalance in titania, which is compensated by the partial reduction of Ti⁴⁺ to Ti³⁺ or by trapping atmospheric oxygen thus producing interstitial O₂ dopants¹. Here we report the detailed Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) study of N- and O-doped TiO₂ and evaluation of their photocatalytic properties in photo-degradation and selective photo-oxidation reactions.

2. Experimental

The amorphous N-TiO₂ precursors were synthesized by the peroxo method similar to that reported by in² using aqueous ammonia as a nitrogen source. Then the precursors were calcined at 400, 500, 600, and 800 °C (T_400, T_500, T_600, T_800) in air. Crystal structure of the prepared materials was determined by XRD. Dopants concentrations were estimated using EELS and XPS methods. Electronic structure of TiO₂ semiconductors was probed by DR UV-vis spectrophotometry and VB analysis by XPS. Local order of titanium atoms in TiO₂ was studied by EXAFS at BM25-A beamline of ESRF synchrotron in Grenoble. Photocatalytic properties of the doped titania were evaluated in the UV-assisted degradation of *p*-cresol and selective photo-oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural (HMF) to 2,5-furandicarboxaldehyde (FDC).

3. Results and discussion

All the TiO₂ materials treated up to 800 °C present only in pure anatase phase without rutile or brookite impurities. Sample T_400 and T_500 possess significant amounts of nitrogen (Table 1) and consequently slightly reduced, in respect to pure TiO₂ anatase, band-gap values of 3.05 and 3.10, respectively. Surprisingly, the elimination of N-species does not have any effect on the band-gap and position of VB and CB of T_600 and T_800. Application of XPS and EXAFS techniques evidence that the removal of nitrogen dopants creates formation of oxygen vacancies and Ti-sites with a coordination different to octahedral one. The net-charge

imbalance triggers the incorporation of atmospheric oxygen into TiO₂ structure in the form of interstitial O-species at treatment temperatures superior 500 °C (Fig. 1). XPS evidences significant increase in the surface oxygen content in the samples treated at high temperature (Table 1). The EXAFS data show that the interstitial dopants located in the titania network at a distance of 2.4 Å from the central Ti atoms are replaced with interstitial ones occupying the sites at 2.6 Å. It has been established that O-doped TiO₂ shows superior activity in UV-assisted degradation of *p*-cresol (Table 1), which is due to better charge separation and higher hydroxylation of TiO₂ surface. N-TiO₂, on the other hand, possesses milder oxidative power, thus it can promote partial photocatalytic oxidation of HMF to FDC with selectivity reaching 34 % (Table 1). Higher selectivity of this process is explained by the inhibition of formation of hydroxyl radicals on N-species modified titania surface.

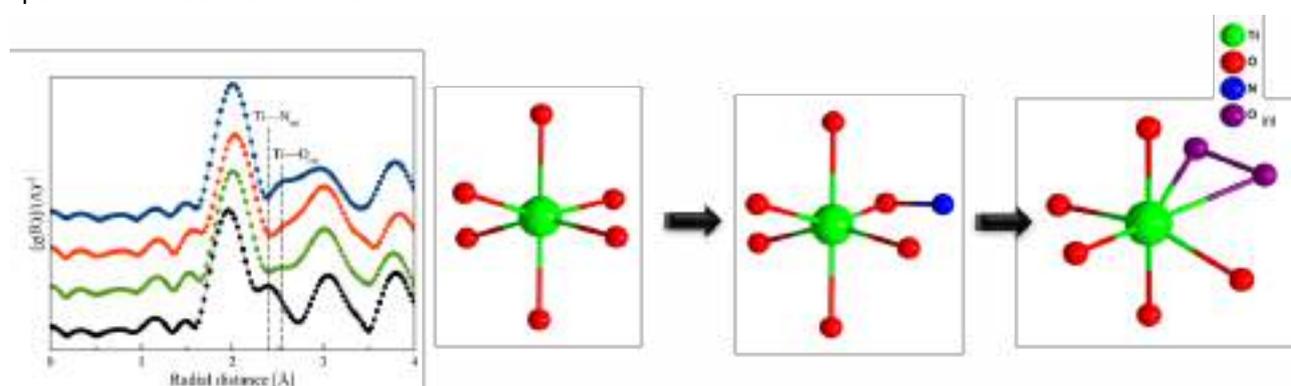


Figure 1. EXAFS data fitting in R-space for (—) T_400, (—) T_500, (—) T_600, and (—) T_800 samples on the left; and a schematic representation of local order in N- and O-doped TiO₂ on the right.

Table 1. Dopants content and photocatalytic properties of N- and O-doped TiO₂.

Sample	N content [at %]	O/Ti ratio	<i>p</i> -cresol degradation, K [min ⁻¹]	Selectivity towards FDC formation at 30 % of HMF conversion [%]
T_400	6	2.42	0.0179	34
T_500	4	2.57	0.0223	28
T_600	0	2.75	0.0256	20
T_800	0	2.80	0.0101	13

4. Conclusions

We have demonstrated that N-doped titania at high temperature treatment can be converted to oxygen-rich TiO₂, where O₂-dopants occupy interstitial position in anatase titanium dioxide structure. Oxygen-rich TiO₂ shows superior photo-degradation of *p*-cresol, while N-doped samples able to selectively oxidize biomass platform molecule HMF to FDC.

References

1. M. Setvin, U. Aschauer, P. Scheiber, Y-F. Li, W. Hou, M. Schmid, A. Selloni, U. Diebold, Science 341 (2013) 988.
2. V. Etacheri, M.K. Seery, S.J. Hinder, S.C. Pillai, Adv. Funct. Mater. 21 (2011) 3744-3752.

Directed dynamic kinetic enzymatic strategy for the preparation of both enantiomers of 1,2,3,4-tetrahydro- β -carboline-1-carboxylic acid

Rita Megyesi,^a Enikő Forró,^a Ferenc Fülöp^{a,b,*}

^aUniversity of Szeged Institute of Pharmaceutical Chemistry, Szeged, Hungary

^bMTA-SZTE Stereochemistry Research Group, Szeged, Hungary

*Corresponding author: fulop@pharm.u-szeged.hu

1. Introduction

(3S)-1,2,3,4-tetrahydro- β -carboline-3-carboxylic acid, was isolated from *Cichorium endivia*, and has significant proliferation inhibitor and apoptosis inducer effect in colorectal cancer cell line HCT-8¹. Chauan and co-workers reported the synthesis of new diketopiperazine-fused tetrahydro- β -carbolines, where 1,2,3,4-tetrahydro- β -carboline-1-carboxylic acid [(\pm -2)] was used as building block in the Ugi-4CR reaction². Other tetrahydro- β -carboline derivatives breast cancer resistance protein (ABCG2) inhibitory activity also investigated³.

Intensive research in this field led us to develop an enzymatic method for the preparation both enantiomer of 1,2,3,4-tetrahydro- β -carboline-1-carboxylic acid, through the directed dynamic kinetic resolutions (DKR) of the corresponding ethyl ester [(\pm -1)] (Figure 1.).

2. Experimental

In order to determine the optimal conditions of the hydrolysis, preliminary experiments were performed with *Candida antarctica* lipase B (CAL-B) and subtilisin Carlsberg (Alcalase) on an incubator shaker. We investigated the effect of buffer; pH, solvents and temperature on enantiomeric excess (*ee*) of the product amino acid and the reaction rate. The hydrochloride salt of the substrate amino ester [(\pm -1)·HCl] was used for the enzymatic reaction, because of the instability of the basic ester. The hydrolysis was followed by using HPLC equipped with a Chiralpak IA column.

3. Results and discussion

CAL-B catalyzed small-scale DKR reactions were performed in aqueous buffers (borate, ammonium-acetate), different pH (8.0 and 9.0) and temperature (30 °C and 4°C). When used NH₄OAc buffer (pH = 8.0), CAL-B provided excellent *ee* of 97% at a conversion of 97%, after a very short reaction time (5 min.) at 30 °C. Under these reaction conditions, a preparative-scale DKR was performed, which resulted (*R*)-2 with *ee* of 98% and yield of 90%, after 20 min.

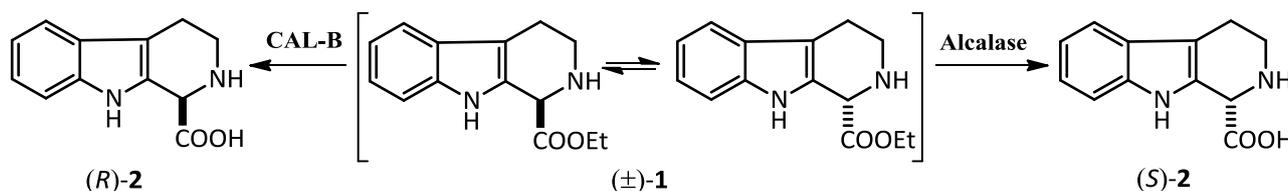


Figure 1. Directed dynamic kinetic hydrolysis of (\pm)-1.

The hydrolysis of (\pm)-**1** is catalyzed by Alcalase with *S*-selectivity, but compared to the CAL-B catalyzed DKR reaction performed under same conditions (NH_4OAc , pH = 8.0, 30 °C), the *ee* was lower (*ee* = 53, conv = 99% after 24 h). Better *ee* was observed when the reaction was carried out in borate buffer (pH = 8.0), at 30 °C (*ee* = 65%, conv. = 99% after 24 h). Therefore, the preparative resolution with Alcalase was performed in 0.1 M borate buffer (pH = 8.0) and 30 °C and resulted amino acid [(*S*)-**2**] with 60% *ee* and 66% yield.

4. Conclusions

Enzymatic methods for the preparation of both enantiomers of 1,2,3,4-tetrahydro- β -carboline-1-carboxylic acid were developed through the directed dynamic kinetic hydrolysis of the corresponding ethyl ester [(\pm)-**1**]. The CAL-B catalyzed DKR in 0.1 M NH_4OAc buffer at pH = 8.0 resulted (*R*)-**2** with excellent *ee* of 98% and yield 90%, while the Alcalase-catalyzed reaction, performed in borate buffer at pH = 8.0 provided the (*S*)-**2** with a moderate *ee* of 60% and yield 66%.

References

1. F.-X. Wang, A.-J. Deng, M. Li, J.-F. Wei, H.-L. Qin, A.-P. Wang, *Molecules* 18 (2013) 418-429.
2. P. Chauhan, I. Khan, S. Khan, V. Tyagi, P. S. Chouhan, *RSC Adv.* 5 (2015) 102713-102722.
3. A. Spindler, K. Stefan, M. Wiese, *J. Med. Chem.* 59 (2016) 6121-6135.

Removal of Naproxen by electrochemical oxidation with a MWCNT-GCE anode

Yolanda Patiño*, Sonia Stożek, Eva Díaz, Salvador Ordóñez

Dept. Of Chemical & Environmental Engineering, University of Oviedo, 33006-Oviedo, Spain.

* *patinoyolanda@uniovi.es*

1. Introduction

The widespread use of pharmaceutical products in daily life results in their release into the aquatic environment including surface waters, groundwater and marine ones. Among pharmaceutical products, Naproxen (NPX) is a non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAID) widely used as analgesic and antipyretic in human and animals [1].

The inefficient removal of these pollutants in wastewater treatment plants and the fact that conventional technologies provide low removal percentages, encourages the development of new degradation technologies. In this way, advanced oxidation processes (AOPs) have received increasing attention in recent years. Belong to AOPs, electrochemical oxidation (EO) is the simplest and most extended AOPs. It is a good alternative since this technology provides an instrumental simplicity, moderate costs and the use of clean reagents [2].

The degradation is strongly dependent on the catalytic activity of the working electrode (WE) which can be modified in order to increase the electrochemical response. As an alternative for the electrode modification, multiwall carbon nanotubes (MWCNT) could improve the electron transfer, taking also into account that variation of the functional groups present in the MWCNT can influence the electrocatalytic response.

The main goal of this study is the electrochemical degradation of NPX on MWCNT modified glassy carbon electrodes (GCE). Cyclic voltammetry (CV) was used to optimize the different variables and then, the degradation was carried out at constant potential. In order to investigate the effect of functional groups, two functionalized MWCNT (MWCNT-NH₂ and MWCNT-COOH) were also checked.

2. Experimental

Cyclic voltammetry were performed using a Zhanher XPOT Potentiostat with a conventional three electrode cell: bare or modified GCE electrodes as working electrode, saturated calomel (SCE) as reference electrode and platinum (Pt) as auxiliary electrode.

After the optimization, the degradation was carried out at constant potential using MWCNT-GCE as anode and platinum electrode as cathode.

NPX concentration and the by-products obtained were quantified by High Pressure Liquid Chromatography – HPLC – (Agilent 1200) with an UV-VIS detector and a 150 mm Zorbax SB-Aq column.

3. Results and discussion

All the measurements were carried out using 10 mL of total solution with 0.19 ppm NPX as initial concentration.

The electrocatalytic effect of MWCNT was confirmed by comparing the response of bare-GCE and MWCNT-GCE. No peaks were observed for bare-GCE, but two oxidation peaks were obtained for MWCNT-GCE. In addition it is shown that the process is irreversible since no peaks were obtained on the reverse scan.

Buffer, pH, volume of MWCNT to drop on the electrode surface and effect of functional groups on MWCNT were studied by cyclic voltammetry. Britton-Robinson (BR) and phosphate buffer solution (PBS) were checked from pH 3 to pH 11, obtaining the best response with BR at pH 7.4. The volume of MWCNT were checked from 5 to 20 μL , obtaining the best response with 15 μL , volume for which the MWCNT layer is thick and stable (Fig. 1). Concerning to the effect of functionalized MWCNT and taking into account the response obtained by both peaks, MWCNT was selected as the best option.

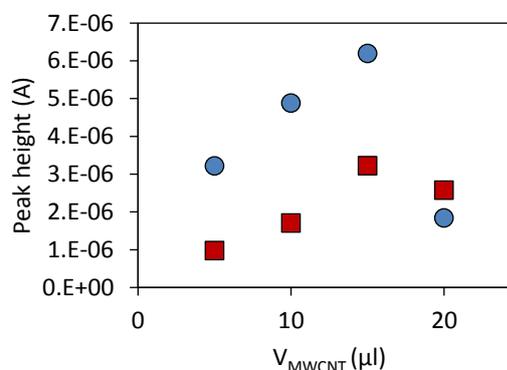


Figure 1. Effect of MWCNT volume for NPX degradation. First peak (●) and second peak (■)

The degradation was carried out at 1.5 V using MWCNT-GCE and bare-GCE under optimal conditions (Fig. 2a). The efficiency of degradation increasing from 14% after 2 h until 85.5 % after 24 h, four times greater than that obtained with bare-GCE. Since the adsorption of NPX on the MWCNT may also be possible, it was measured after 24 h, representing only 4% (Fig. 2b). The final solution was analyzed by HPLC no detecting by-products in any case.

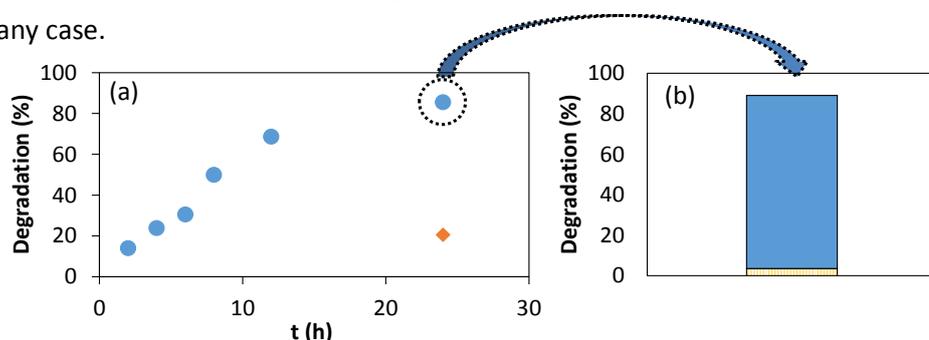


Figure 2. (a) NPX degradation using MWCNT-GCE (●) and Bare-GCE (◆), and (b) effect of adsorption on the electrode surface: Total removal (solid surface) and adsorption (striped surface)

4. Conclusions

MWCNT exhibits a clear electrocatalytic effect on the electrochemical oxidation of NPX. The best response was obtained using BR as buffer solution at pH 7.4 and 15 μL of MWCNT. Regarding to the effect of functionalized MWCNT, looking for a compromise situation MWCNT-GCE was selected as the best choice. The removal efficiency after 24 h using MWCNT-GCE as anode was 85.5 % for 10 mL of total volume and an initial concentration of 0.19 ppm under optimal conditions. The effect of the adsorption on the MWCNT can be disregarded, since it only represents the 4%.

References

1. E. Arany, R.K. Szabó, L. Apáti, T. Alapi, I. Ilisz, P. Mazellier, A. Dombi, K. Gajda-Schranz, J. Hazard. Mat. 262 (2013) 151-157.
2. C. Carlesi Jara, D. Fino, V. Specchia, G. Saracco, P. Spinelli, Appl. Catal. B 70 (2007) 479-487.

Foto-catalizadores híbridos celulosa-TiO₂. Efecto del pre-tratamiento de disolución de la celulosa.

Hesham Hamad, Esther Bailón-García, Francisco J. Maldonado-Hódar, Francisco Carrasco-Marín, Agustín F. Pérez-Cadenas*

Grupo de Investigación en Materiales de Carbón, Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada. ES18071-Granada, España. Email: afperez@ugr.es

1. Introducción

Distintos procesos de oxidación avanzados (AOP) vienen siendo desarrollados para responder al continuo aumento de la concentración de contaminantes orgánicos (medicamentos, detergentes, colorantes, etc) en las agua. Uno de los más prometedores son las técnicas de oxidación foto-catalítica, donde el material usado es típicamente TiO₂. Con objeto de aumentar su rendimiento, el *band-gap* puede reducirse mediante dopado con heteroátomos o metales. Alternativamente se ha planteado también el uso de materiales compuestos, específicamente los sistemas Carbon-TiO₂ presentan un buen comportamiento dado el sinergismo entre las fases orgánica e inorgánica [1]. La preparación de *composites* basados en biopolímeros, de los que la celulosa es el más barato y abundante, resulta una interesante alternativa. Sin embargo, la estructura de la celulosa es muy cerrada y poco reactiva, por lo que la interacción con los precursores de TiO₂ es escasa y debe ser, por tanto, disuelta para favorecer el contacto entre ambas fracciones. En este trabajo se presenta la influencia del pre-tratamiento previo de disolución de la celulosa sobre las propiedades físico químicas y el comportamiento foto-catalítico de los *composites* resultantes.

2. Experimental

Se utilizó celulosa microcristalina (MCC, Aldrich) como soporte, para lo cual se disolvió en medio acuoso a 50 °C usando bien H₃PO₄, o HNO₃. En otra disolución, se homogeniza a la misma temperatura la cantidad apropiada de isopropóxido de Ti (IV) usado como precursor de TiO₂, en n-heptano. La primera disolución se añade entonces gota a gota sobre la segunda, produciéndose la hidrólisis del isopropóxido, el sólido formado se envejece en estas condiciones durante 24 h, se filtra, lava y se seca en estufa. Los *composites* así obtenidos se denominan CNT o CPT para la celulosa pre-tratada con nítrico o fosfórico, respectivamente, y recubierta con TiO₂. Se han obtenido también los soportes pre-tratados (sin impregnar con TiO₂), muestras CN y CP, para estudiar el efecto del tratamiento ácido sobre la estructura química de la celulosa. Estas muestras han sido caracterizadas exhaustivamente tanto desde el punto de vista textural como químico, y han sido usadas en la foto-degradación del azo-colorante Orange-G. El catalizador comercial P25 (Degussa) se ha usado como referencia.

3. Resultados y discusión

La disolución de la celulosa se torna condición sine qua non en la preparación del nano-composite. Sin embargo, durante este tratamiento ácido no solo se produce la disociación de la estructura cristalina de la

celulosa, sino su funcionalización. En el tratamiento con H_3PO_4 (muestra CP) se introducen fundamentalmente grupos de fósforo, lo que destruye además la cristalinidad de la celulosa. El ácido nítrico solo produce cierta oxidación superficial, generando grupos oxigenados que sin embargo no evitan la reconstrucción de la estructura cristalina de la celulosa (la regeneración de los puentes de hidrógeno entre cadenas) durante el secado. Al impregnar, el precursor de TiO_2 interacciona con estos grupos superficiales, cambiando la morfología, textura, cristalinidad, composición y actividad catalítica del TiO_2 . Aunque la impregnación con la fase inorgánica evita la reconstrucción de la estructura cristalina de la celulosa (no se detectan picos de XRD de la celulosa en ninguno de los *composites*) el CPT es microporoso, y el TiO_2 no forma cristales detectables por XRD. Por contraste, el CNT presenta un importante volumen de mesoporos, y el tamaño de cristal de TiO_2 aumenta respecto al CPT, apareciendo micro-cristales de anatasa identificables por XRD. La morfología de los *composites* también difiere en gran medida, en la muestra CNT se obtienen grandes partículas pseudo-esféricas parcialmente fusionadas de TiO_2 , mientras que en el CPT las partículas son planas y alargadas (Figura 1). Ambos materiales son más activos que el P25 comercial en la foto-degradación del Orange-G (Figura 2).

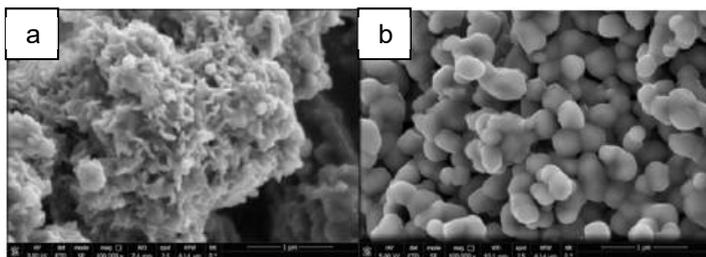


Figura 1. Imágenes SEM de los *composites*: a) CPT; b) CNT.

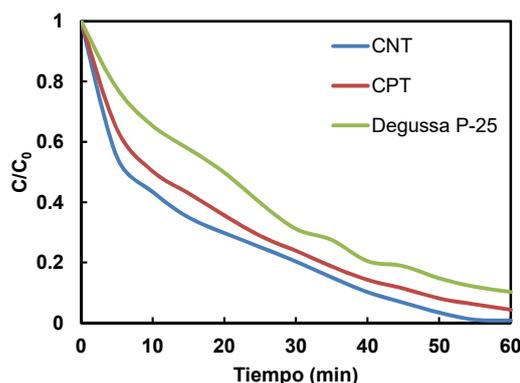


Figura 2. Foto-degradación del Orange-G

4. Conclusiones

Se han obtenido *composites* celulosa- TiO_2 con aplicación potencial como foto-catalizadores para la degradación de contaminantes en disolución acuosa. Las características físico químicas, y su comportamiento foto-catalítico, están relacionados con los grupos superficiales inducidos en el soporte durante los pre-tratamientos ácidos. Los grupos fosfato evitan la formación de cristales de TiO_2 , pero su comportamiento catalítico es ligeramente peor que los nano-cristales de anatasa, lo que indica de nuevo que son las diversas interacciones fase orgánica-inorgánica, y no la dispersión del TiO_2 , quien determina la actividad del TiO_2 . En cualquier caso, el sinergismo entre las fases hace que el comportamiento sea mejor que el encontrado con la muestra comercial de TiO_2 pura.

Agradecimientos

Proyectos CTQ2013-44789-R (MINECO, FEDER) y P12-RNM-2892 (Junta de Andalucía).

Referencias

[1] Bailón-García, E., Elmouwahidi, A., Álvarez, M.A., Carrasco-Marín, F., Pérez-Cadenas, A.F., Maldonado-Hódar, F. J., Appl. Catal., B: Environ. 201, 2017, 29–40.

Carbon nitride assisted chemoselective C-H bond photooxidation of 2-(4-methylphenoxy)ethanol in water with O₂

Marina Ilkaeva,^{a,*} Igor Krivtsov,^a Sergei Khainakov,^b Rubén García,^a Eva Díaz,^c Salvador Ordóñez^c

^a Department of Organic and Inorganic Chemistry, University of Oviedo-CINN, Oviedo, Spain

^b SCTs Facilities, University of Oviedo, Oviedo, Spain

^c Department of Chemical and Environmental Engineering, University of Oviedo, Oviedo, Spain

*Corresponding author: ilkaevamarina@uniovi.es

1. Introduction

Selective methyl group oxidation of aromatic compounds to the corresponding carbonyls and carboxylic acids is a process of an immeasurable importance for activation of raw materials in organic synthesis¹. The presence of competitive easily oxidized substituents on a benzyl ring, such as electron withdrawing -C-OH, -C=O, -O-C or electron donating -NH₂ groups, complicates C-H oxidation. Many of the existing oxidation protocols which allows overcoming this obstacle are complicated and expensive²⁻⁴. Use of molecular oxygen, as a green oxidant, and UV or visible-light irradiation, as the energy source, for partial oxidation of organic molecules have recently attracted an immense attention. For this application, TiO₂ and g-C₃N₄ semiconductors photocatalysts could be promising due to their low cost, non-toxic character, easily recoverable and zero-waste generation. Here, we report an unprecedented chemoselective g-C₃N₄-promoted photo-oxidation of the methyl group of an amphiphilic molecule of 2-(4-methylphenoxy)ethanol (MPET) to 4-(2-hydroxyethoxy)benzaldehyde (HEB) using atmospheric O₂ as an oxidant.

2. Experimental

Bulk graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) samples were prepared via the thermal condensation method. The g-C₃N₄ sample derived from melamine was labelled as MCN. Thermally exfoliated at 500 °C in air MCN sample was coded as TE.

Powder XRD patterns, infrared spectra, diffuse reflectance spectra (DRS) were recorded. Specific surface areas (SSA) were calculated in accordance with the standard BET-method from the nitrogen adsorption data. The binding energies of C, N and O and the surface elemental composition in the TE and TE_O samples were measured by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The solid state ¹H MAS NMR spectra were also registered.

The irradiation experiments were carried out in a Pyrex cylindrical photoreactor containing 150 mL of aqueous suspension, irradiated by six external 15 W/10 Philips fluorescent lamps. Liquid aliquots were analyzed by GC-MS to identify and determine the concentrations of MPET, HEB and p-cresol.

3. Results and discussion

The comparison of the performance of the two most widespread photocatalysts in the reaction of MPET photooxidation reveals a staggering difference in their reaction pathways (Fig. 1). p-Cresol and HEB are found to be the principal MPET partial oxidation products, when titania Aeroxide P25 is used as a photocatalyst; however the selectivity for both compounds is below 10 % (Fig. 1). MCN, on the other hand, favors producing

relatively large quantities of HEB achieving the selectivity to this product up to 50 % (Fig. 1 and Table 1). Obviously, the as-prepared carbon nitride is not sufficiently active photocatalytic material due to its low specific surface area - 8 m²/g (MCN). Thus, g-C₃N₄ thermal exfoliation at 500 °C (TE) were implemented, in order to obtain a more efficient photocatalyst. A significant enhancement of the conversion rate is observed for TE sample due to its high SSA 154 m²/g, while the selectivity is also improved reaching the value of 57% (Table 1).

The reactive species responsible for the MPET to HEB photooxidation are determined by the application of a set of scavengers for •O₂⁻, •OH, photogenerated holes and electrons, and it is confirmed that •O₂⁻ radicals are the primary oxidants of the methyl group of MPET molecule.

The applied photocatalyst is proved to be stable and re-usable for at least four consecutive reaction runs. Only a slight decrease of the conversion rate is observed during the photocatalyst reuse, although the selectivity does not experiment any significant changes.

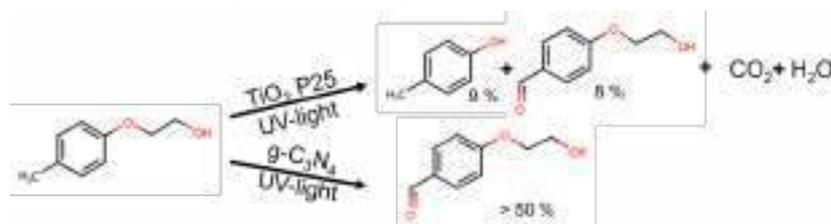


Figure 1. Photocatalytic conversion of MPET over TiO₂ and g-C₃N₄.

Table 1. MPET photooxidation data.

Sample	r [mM·min ⁻¹] [*]	MPET conversion [%]	HEB selectivity at 30 % of MPET conversion [%]
P25	0.0025	68	8
MCN	0.0015	50	50
TE	0.0030	75	57

* r – MPET initial conversion rate

4. Conclusions

Amphiphilic character of the studied molecule, used in the present study, leads to the preferable interaction of its the methyl group with the carbon nitride surface and to subsequent oxidation of C-H bond by g-C₃N₄-generated •O₂⁻ radicals, thus high values of MPET to HEB selectivity of 57 % are achieved. The demonstrated extraordinary ability of g-C₃N₄ to chemoselectively oxidize alkyl side-chain of alkylphenoxytolate molecule in water medium opens new applications for this unique photocatalyst in the field of organic synthesis.

References

1. Comprehensive Organic Transformations: A Guide to Functional Group Preparations, ed. R. C. Larock, Wiley-VCH, New York, 1999.
2. M. Ghaffarzadeh, M. Bolourtchian, M. Gholamhosseini, F. Mohsenzadeh, Appl. Catal., A 333 (2007), 131-135.
3. G. Pandey, R. Laha, D. Singh, J. Org. Chem. 81 (2016) 7161-7171.
4. A. Tanaka, K. Hashimoto, H. Kominami, J. Am. Chem. Soc. 134 (2012) 14526-14533.

Electrocatalisis de alta temperatura para producción electroquímica de H₂ a partir de alcoholes

E. Ruiz-López,^a J.L. Valverde,^a F.Dorado,^a A. De Lucas-Consuegra^{a*}

^a Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Castilla-La Mancha, Ciudad Real, España

*Antonio.LConsuegra@uclm.es

1. Introducción

El hidrógeno, una de las alternativas energéticas con más futuro, no se encuentra en la naturaleza en estado elemental, sino formando moléculas con otros elementos, de ahí la importancia de su producción. Aunque el reformado con vapor de metano ha sido el proceso más utilizado en la industria¹, el uso de compuestos líquidos presenta ventajas en cuanto a transporte, almacenamiento y operación. Los biocombustibles como el bioetanol o el biometanol se encuentran en actual crecimiento debido al apoyo normativo para su uso y producción, por lo que son una vía interesante para la producción de H₂.

Por otro lado, la promoción electroquímica de la catálisis (conocida como efecto EPOC, Figura 1) lidera una nueva forma de promocionar la actividad y la selectividad de un catalizador metálico y su interés ha sido ya demostrado en trabajos previos mejorando la selectividad de otros procesos catalíticos como la reducción de NOx², la producción de H₂ vía WGS³ o la síntesis de Fischer-Tropsch⁴. Por todo esto, en este trabajo se propone la promoción electroquímica de la producción de H₂ a partir del reformado con vapor de metanol.

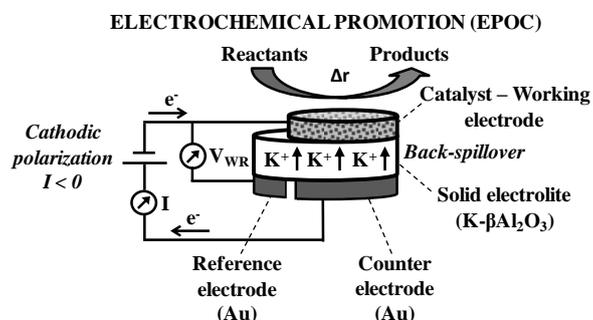


Figura 1. Esquema de una celda electroquímica usada en estudios de promoción electroquímica con un electrolito sólido catiónico.

2. Experimental

El catalizador electroquímico usado fue platino, depositado en un lado de un disco de $K\text{-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Ionotec), con un área geométrica de 2 cm², que funcionaba como electrolito sólido catiónico (fuente de iones K^+ promotores). El electrodo de referencia y el contraelectrodo se depositaron en un lado del mismo aplicando una película de pasta de oro, seguido de una calcinación a 800 °C durante 2 h (rampa de 5 °C /min). El electrodo de trabajo, el catalizador de Pt, se depositó en el otro lado vía CAD (deposición por arco catódico).

3. Resultados y discusión

Los experimentos de reformado con vapor de metanol se llevaron a cabo a reacción atmosférica y en un rango de temperatura entre 320-450 °C. La composición de entrada fue de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 4\% / 4,8\%$. La Figura 2 muestra la variación de las diferentes velocidades de reacción frente al tiempo en circuito abierto y aplicando diferentes potenciales a 400 °C.

La aplicación de un potencial de +2V (estado no promocionado) permitió eliminar todos los posibles iones promotores de K^+ siendo este el estado de referencia. La aplicación de potenciales más bajos permitió la transferencia de iones K^+ al catalizador. Tal y como se observa, al aplicar 0V se incrementó la velocidad de reacción de H_2 , CO y CO_2 debido a la promoción por los iones K^+ . En el estado promocionado óptimo ($V_{WR} = 0V$), la velocidad de reacción de H_2 aumentó 5 veces con respecto a la del estado no promocionado.

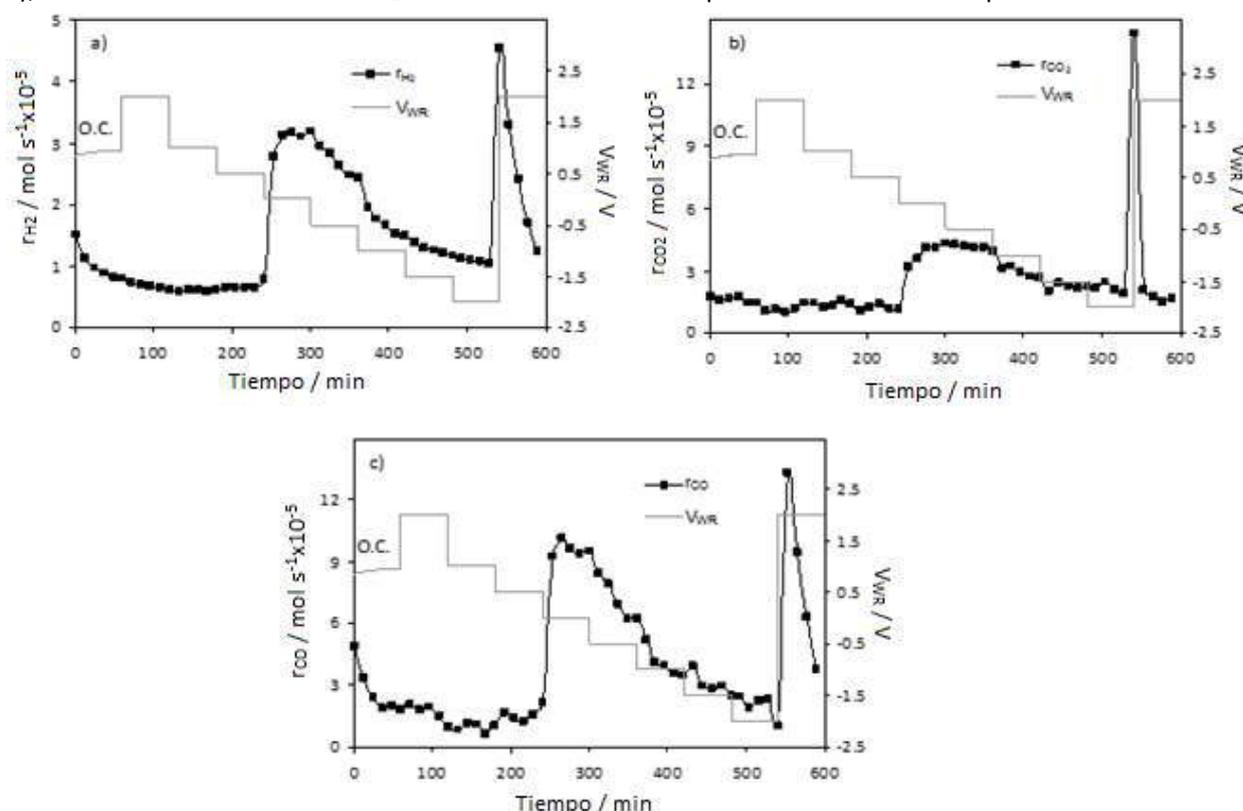


Figura 2. Influencia del potencial aplicado en las velocidades de reacción de H_2 , CO_2 y CO .

También puede observarse que la aplicación de potenciales más bajos de 0 V conflujo en una disminución de la actividad catalítica del sistema, que puede ser atribuida a un exceso de formación de compuestos derivados del promotor⁵ que podrían bloquear los sitios activos del catalizador. Estos compuestos se eliminaron completamente al aplicar de nuevo +2V, demostrando de este modo la reversibilidad del fenómeno EPOC en términos de la actividad catalítica. Estos resultados ponen de manifiesto el interés del fenómeno EPOC para dosificar el contenido óptimo de promotor durante el propio proceso de reacción.

4. Conclusiones

Los resultados obtenidos son de interés para la mejora de la actividad de un catalizador metálico en la producción de H_2 a partir de metanol vía reformado con vapor.

Referencias

1. S. Dutta, *J Ind Eng Chem*, 20 (2014) 1148-1156.
2. P. Vernoux, F. Gaillard, C. Lopez, E. Siebert, *J Catal*, 217 (2003) 203-208.
3. A. De Lucas-Consuegra, A. Caravaca, J. González-Cobos, J.L. Valverde, F. Dorado, *Catal Commun*, 15 (2011) 6-9.
4. A.J. Urquhart, F.J. Williams, R.M. Lambert, *Catal Lett*, 103 (2005) 137-141.
5. P. Vernoux, F. Gaillard, C. Lopez, E. Siebert, *Solid State Ionics*, 175 (2004) 609-613.

Improving the catalytic activity of hybrid carbon nanotube/iridium carbene complexes towards water oxidation by the introduction of sulphonate ligands

Ana M. Pérez-Mas,^a Zoraida González,^a Jorge Nieto,^b M. Victoria Jimenez,^b Patricia Álvarez,^a Rosa Menéndez^{a,*}

^aInstituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC, 33011-Oviedo, Spain.

^bDepartamento de Química Inorgánica, Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea, ISQCH, Universidad de Zaragoza-CSIC, 50009-Zaragoza, Spain

* *rosmenen@incar.csic.es*

1. Introduction

One of the most important challenges to guarantee a sustainable energy supply using solar energy is to develop the artificial photosynthesis. This process includes the elimination of four electrons and four protons of two water molecules with the concomitant cleavage of four O-H bonds and formation of a double bond O=O.¹ Several iridium complexes were found to be suitable materials in the catalytic oxidation of water (WOC). In this regard, we have recently reported the covalent linkage of iridium(I) NHC carbene complexes to some acetylimidazolium functionalized carbon nanotubes (CNTs) to prepare robust active catalysts in hydrogen transfer reactions.² Bearing that in mind we synthesized new CNT-supported Ir(I) NHC carbene complexes containing water soluble ligands and tested their electrocatalytic activity towards WOC.

2. Experimental

The heterogeneous catalysts CNT-1-Ir and CNT-2-Ir were prepared from oxidized CNTs following several steps (Figure 1) including reaction with thionyl chloride and the subsequent addition of imidazolium salt, 1 or 2 (to yield CNT-1 and CNT-2) and then $[\{\text{Ir}(\mu\text{-OMe})(\text{cod})\}_2]$. The materials were characterized by NMR, XPS, TEM and elemental analysis.

The working electrodes were made by drop-casting suspensions containing CNT-1-Ir or CNT-2-Ir as active material, PVDF (3 wt. %) as binder and EtOH (5 mg mL⁻¹) as solvent onto a graphite disk current collector (1 cm² of exposed geometric area). Cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometric (CA) experiments were carried out in a Teflon home-made three electrode cell at room temperature and under inert atmosphere with a Ag/AgCl/3.5 M KCl (0.205 vs NHE) and a graphite rod as the reference and counter electrodes, respectively. A 1.0 M phosphate buffer solution (PBS) at pH 7.0 was used as electrolyte.

3. Results and discussion

Following the methodology summarized in Figure 1, the acid groups of oxidized carbon nanotubes selectively react with thionyl chloride followed by reaction with the hydroxyl imidazolium 1 or 2 to yield CNT-1 and CNT-2. The formation of hanging imidazolium salts through ester linkages was confirmed by the appearance of a set of signals typical of imidazolium groups in the NMR spectra and an increment in the nitrogen content of the functionalized CNTs (1.64 and 1.84 wt. % for CNT-1 and CNT-2, respectively) comparing to that of parent CNTs (0.1 wt. %). After reaction with the complex $[\text{Ir}(\mu\text{-OMe})(\text{cod})_2]$ the carbene moieties were generated (CNT-1-Ir and CNT-2-Ir), which presence was confirmed by TEM and XPS.

The electrocatalytic water oxidation activity of CNT-1-Ir and CNT-2-Ir was studied by means of CV measurements, recorded between 0.0 – 1.4 V (Figure 2a). Not only the overpotential of the oxidation reaction on the CNT-2-Ir electrode is significantly lower than that measured on CNT-1-Ir but also the anodic current is markedly higher. These results suggest the better electrochemical performance of CNT-2-Ir towards the reaction investigated. Thus, the TOF for CNT-2-Ir (complex with a water soluble ligand) was 6.09 s^{-1} , which is among the highest values reported in the literature for other Ir(I) complexes and also is almost double than the value calculated for CNT-1-Ir (3.01 s^{-1}). The long term performance of the electrodes was tested by means of CA experiments (Figure 2b). It can be seen that the decay of the current density after 2000 s of reaction is more evident on the CNT-1-Ir electrode which corroborates that the presence of water soluble ligands increases also the stability of the electrode.

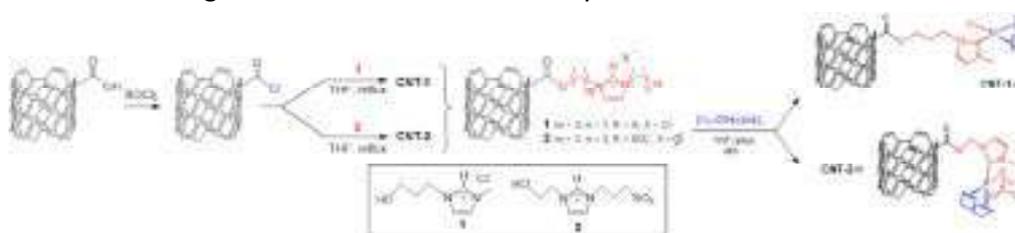


Figure 1. General scheme of the procedure followed for ester functionalization of oxidized CNTs.

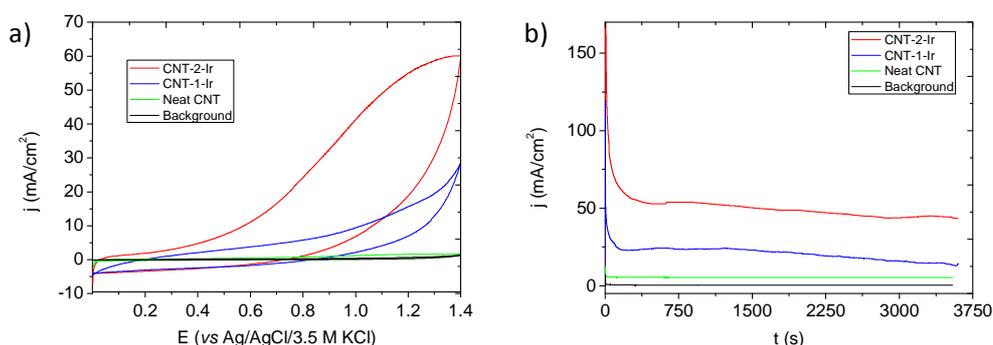


Figure 2. Comparison of the CVs (a) and CAs (b) recorded on the CNT-1-Ir, CNT-2-Ir, neat CNTs and background (graphite current collectors) electrodes. The CVs were recorded at a scan rate of 20 mV s^{-1} at pH 7. CAs were recorded at an applied potential of 1.4 V for 1 h.

4. Conclusions

This work demonstrates for the first time that novel CNT-supported Ir(I) NHC carbene complexes are suitable as water oxidation electrocatalysts. The presence of water soluble ligands do not only double the TOF values of the less polar materials but also increase the long term performance of the CNT-2-Ir electrode providing a useful guide for the development of new and highly efficient water oxidation catalysts.

References

1. Kudo, A.; Miseki, Y. *Heterogeneous. Chem. Soc. Rev.* 2009, 38 (1), 253–278
2. Blanco, M.; Alvarez, P.; Blanco, C.; Jimenez, M. V.; Perez-Torrente, J. J.; Oro, L. A.; Blasco, J.; Cuartero, V.; Menendez, R. *Catal. Sci. Technol.* 2016, 6 (14), 5504–5514.

Acknowledgements

Authors thank Principado de Asturias-PCTI [Severo Ochoa pre-doctoral grant (A.M.P.M.)] and research project: Fondo Europeo de desarrollo Regional UE (GRUPIN 14-118), MINECO/FEDER (CTQ2013-42532-P and CTQ2016-75884-P) and Diputación General de Aragón (DGA/FSE E07) for their financial support.

Novel graphene supported rhodium N-Heterocyclic carbene complexes as efficient water oxidation catalysts

Ana M Pérez-Mas,^a Beatriz Sánchez, Laura Fernández-García^b M. Victoria Jiménez Javier Blasco,^c Patricia Álvarez,^a Rosa Menéndez^{a,*}

^aInstituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC, 33011-Oviedo, Spain.

^bDepartamento de Química Inorgánica, Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea, ISQCH, Universidad de Zaragoza, CSIC, 50009-Zaragoza, Spain

^cInstituto de Ciencia de Materiales de Aragón-Universidad de Zaragoza, ICMA-CSIC, Zaragoza, Spain

* rosmenen@incar.csic.es

1. Introduction

Water splitting has become an alternative pathway to store intermittent sun and wind energy contributing to mitigate the increasing global energy demand. The complexity of the removal of four electrons and protons from water with the concomitant cleavage of four O-H bonds and formation of a double bond O=O¹ makes the development of water oxidation catalysts (WOCs) a major challenge in the field. WOCs based on homogeneous Ru and Ir complexes are among the most successful. In contrast, the utilization of rhodium complexes is much less studied although their high efficiency as catalysts is accepted. Furthermore, one of the most convenient strategies to improve their efficiency is via their immobilization at the interface of supporting electrodes. Of particular importance are those electrodes based on graphene, since they supply additional advantages (i.e. high conductivity). In this work, we report the first two examples of Rh(I) NCH-carbene complexes covalently attached to the Csp² structure of thermally reduced graphene oxides (TRGOS) as electroactive WOCs. Analysis of their structural differences by XPS, EXAFS or elemental analysis allowed to determine how they affect to their efficiency as WOCs.

2. Experimental

The heterogeneous catalysts ([Rh(CO)₂((CH₃)Im(C₆H₄))-TRGO] (TRGO-1-Rh) and RhI(COD)((CH₃)Im(C₆H₄))-TRGO] (TRGO-2-Rh)) were prepared from thermally reduced graphene oxides obtained from synthetic graphite by means of the Hummers method and thermal reduction at 400 °C (Figure 1a).² The materials were characterized by NMR, XPS, TEM and elemental analysis.

Working electrodes (1 cm² of exposed geometric area) were graphite collectors covered by drop-casted suspensions of TRGO-1-Rh or TRGO-2-Rh in EtOH (5 mg/mL). Cyclic voltammetry (CV, between 0.0 and 1.2 V) and chronoamperometric (CA) experiments (at an applied potential between 1.1 – 1.5 V) were performed in a Teflon home-made three-electrode cell at room temperature and under inert atmosphere with a Ag/AgCl/3.5 M KCl and a graphite rod as reference and counter electrodes, respectively. Potentials were referenced to the Ag/AgCl/3.5 M KCl, the electrolyte being 1.0 M phosphate buffer solution (PBS) at pH 7.0 and using a BioLogic VMP Multichannel Potentiostat.

3. Results and discussion

Following the methodology summarized in Figure 1, hybrid complexes ($[\text{Rh}(\text{CO})_2((\text{CH}_3)\text{Im}(\text{C}_6\text{H}_4))\text{-TRGO}]$ (TRGO-1-Rh) and $[\text{Rh}(\text{COD})((\text{CH}_3)\text{Im}(\text{C}_6\text{H}_4))\text{-TRGO}]$ (TRGO-2-Rh)) were prepared, which differ in the nature of the ligands attached to the metal center. The formation of the carbene ligand and the covalent attachment to TRGO were confirmed by means of XPS, Raman, thermogravimetric analysis and XAFS. The amount of rhodium in each material was calculated by means of ICP-MS, being 3.64 wt.% for TRGO-1-Rh and 5.76 wt.% for TRGO-2-Rh.

The electrocatalytic water oxidation activity of TRGO-1-Rh and TRGO-2-Rh was evaluated by means of the TOF values (from the corresponding CV and CA measurements) (Figure 1b). Although both samples are active as WOCs, TRGO-2-Rh electrode shows an improved performance evidencing the beneficial effect of the donor-acceptor ligands in the metal center to the catalysis.

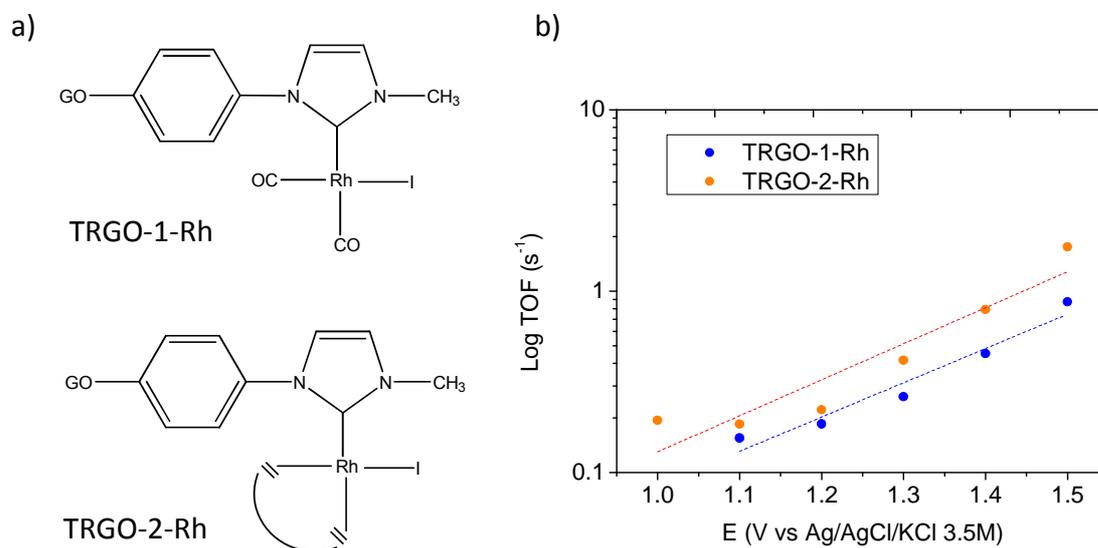


Figure 1. (a) General scheme ligands used. (b) Comparison of the TOF values of the two ligands

4. Conclusions

This work demonstrates for the first time that novel TRGO-supported Rh(I) NHC carbene complexes are suitable as water oxidation electrocatalysts. The presence of donor-acceptor ligands attached to the metal center increases the WOC catalytic efficiency leading to higher TOF values at lower overpotentials. This work provides a useful guide for the design of new and highly efficient water oxidation catalysts.

References

- ¹ A. Kudo and Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.* **38**, 253 (2009).
- ² P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, P. Blanco, Z. González, L. Fernández-García, U. Sierra, M. Granda, A. Páez, and R. Menéndez, *Carbon N. Y.* **90**, 160 (2015).

Acknowledgments

Authors thank Principado de Asturias-PCTI [Severo Ochoa pre-doctoral grant (A.M.P.M.)] and research project: Fondo Europeo de desarrollo Regional UE (GRUPIN 14-118), MINECO/FEDER (CTQ2013-42532-P and CTQ2016-75884-P) and Diputación General de Aragón (DGA/FSE E07) for their financial support.

Reformado electroquímico de alcoholes para la producción de H₂ de elevada pureza

A.B. Calcerrada^{a*}, A.R. de la Osa^a, E. Lopez-Fdez^a, F. Dorado^a, J.L. Valverde^a, A. de Lucas-Consuegra^a

^a *Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas, Universidad de Castilla la Mancha, Avd. Camilo José Cela 12, 13071, Ciudad Real, España*

*Autor principal: anabelen.calcerrada@uclm.es

1. Introducción

Hoy en día, el H₂ se está posicionado como una alternativa viable para su uso como combustible ya que puede obtenerse de una gran cantidad de materiales (H₂O, hidrocarburos o biomasa) por diferentes procesos. El reformado electroquímico de alcoholes^{1,2} se presenta como una alternativa prometedora para obtener H₂ de elevada pureza en una sola etapa de reacción/separación usando una celda electroquímica tipo PEM (Proton Exchange Membrane). Este proceso se basa en el empleo de energía eléctrica para romper los enlaces químicos mediante la electro-oxidación del alcohol y producir a su vez protones en el compartimento anódico de la celda. Estos protones son transferidos a través de la membrana de intercambio iónico hacia el cátodo donde se produce el H₂ de forma simultánea y separada del resto de los productos (**Figura 1**).

Una de las principales desventajas de este proceso es el coste de los catalizadores anódicos basados típicamente en Pt, por lo que en este trabajo se plantea la síntesis de catalizadores anódicos bimetálicos de Pt:Sn que reduzcan el contenido en dicho metal precioso sobre distintos soportes carbonosos y así estudiar la influencia que dicho soporte presenta en el proceso de reformado electroquímico de etanol.

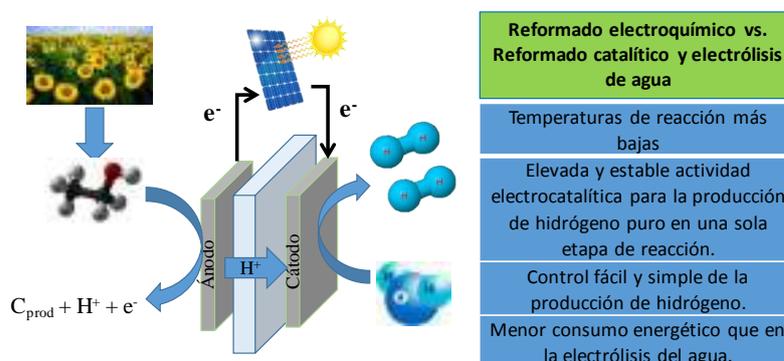


Figura 1. Esquema proceso de reformado electroquímico de etanol

2. Experimental

Para llevar a cabo los diferentes experimentos se empleó un catalizador catódico de Pt/C comercial (20 % wt. Alfa Aesar) y se procedió a la síntesis de diferentes catalizadores anódicos de Pt:Sn (20 % carga metálica, 75:25 ratio atómico Pt:Sn) sobre distintos soportes carbonosos (nanofibras de carbono, grafeno flakes u óxido de grafito, entre otros), empleando para ello el método del borohidruro sódico³.

Tras la síntesis de dichos catalizadores, se llevó a cabo su caracterización mediante diferentes técnicas como análisis del área superficial BET, rayos X, termogravimetría (TGA), absorción atómica (ICP), espectroscopia de impedancia electroquímica y determinación del área electroquímica (ECSA).

Posteriormente, se probaron los mejores catalizadores en una celda electroquímica tipo PEM, para lo que se prepararon distintas MEAs (membrane electrode assembly) y se estudiaron los diferentes parámetros de operación (temperatura de reacción y concentración de alcohol) así como la estabilidad y durabilidad de los

distintos catalizadores mediante experimentos galvanostáticos durante al menos 48 h y un estudio en semicelda bajo condiciones similares a las de reacción (accelerated stress test).

3. Resultados y discusión

Se llevó a cabo el estudio de la influencia de los principales parámetros de reacción como son la temperatura y la concentración de etanol en la celda electroquímica para determinar las condiciones óptimas de operación y poder realizar los experimentos de duración y estabilidad de los distintos catalizadores sintetizados. Para ello, se llevaron a cabo voltametrías lineales variando el potencial entre 0 y 1,4 V y registrando la intensidad obtenida para diferentes temperaturas y concentraciones de etanol para cada uno de los catalizadores sintetizados y se seleccionaron como condiciones óptimas 80 °C y una concentración de etanol de 4 M. A continuación, se probó la estabilidad de los mismos mediante estudios de media duración aplicando intensidades constantes durante 48 horas. La **Figura 2** muestra la influencia de la temperatura para un catalizador comercial de PtSn/C (20 % carga

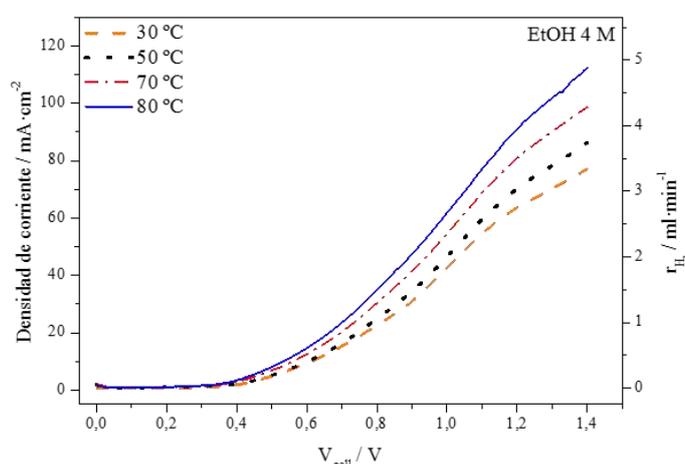


Figura 2. Influencia de la temperatura de reacción Etanol 4 M. Ánodo PtSn/C y cátodo Pt/C.

metálica) que se empleó como referencia para comparar con los sintetizados. Como puede observarse, al aumentar la temperatura aumenta la intensidad obtenida, hecho que puede atribuirse a un aumento en la conductividad de la membrana y a la mejora de la cinética de las reacciones electroquímicas^{1,2,4}. La intensidad obtenida puede relacionarse con el H₂ producido en el compartimento catódico de la celda a través de la Ley de Faraday. Además, esta producción de H₂ fue confirmada mediante la medición del caudal volumétrico de H₂

obtenido, demostrando que prácticamente el 100 % del potencial aplicado fue utilizado para la producción de H₂.

4. Conclusiones

La síntesis de catalizadores anódicos bimetálicos de PtSn mediante el método del borohidruro sódico permite el reformado electroquímico de etanol en medio ácido ya que presentan gran estabilidad y buenas propiedades tanto físicas como electroquímicas bajo las condiciones de reacción estudiadas.

Referencias

- Caravaca, A., et al., *Electrochemical reforming of ethanol–water solutions for pure H₂ production in a PEM electrolysis cell*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(12): p. 9504-9513.
- Caravaca, A., et al., *From biomass to pure hydrogen: Electrochemical reforming of bio-ethanol in a PEM electrolyser*. Applied Catalysis B: Environmental, 2013. **134-135**: p. 302-309.
- Zheng, Q., et al., *An Effective Co-promoted Platinum of Co–Pt/SBA-15 Catalyst for Selective Hydrogenation of Cinnamaldehyde to Cinnamyl Alcohol*. Catalysis Letters, 2016. **146**(8): p. 1535-1543.
- de la Osa, A.R., et al., *Electrochemical reforming of alcohols on nanostructured platinum-tin catalyst-electrodes*. Applied Catalysis B: Environmental, 2015. **179**: p. 276-284.

Hydrogenación electroquímica de cinamaldehído: Influencia de las condiciones de operación.

María José Torres*, Ana Raquel de La Osa, Antonio de Lucas Consuegra, José Luis Valverde, Paula Sánchez

^a Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Castilla La Mancha, Ciudad Real, España

*María José Torres: mariajose.torres@uclm.es

1. Introducción

La hidrogenación selectiva de los aldehídos α,β -insaturados a sus correspondientes alcoholes insaturados sigue siendo un obstáculo en la producción de ciertos productos químicos, ello es debido a que la hidrogenación selectiva del doble enlace C=C se ve termodinámicamente favorecida frente a la hidrogenación de C=O [1]. Un ejemplo de este tipo de aldehídos α,β -insaturados es el cinamaldehído (CMA). Este compuesto tiene como principales productos de la hidrogenación el hidrocinaldehído (HCMA, hidrogenación del enlace C=C) que se utiliza en la industria farmacéutica por ser un importante intermediario en la preparación de productos farmacéuticos utilizados en el tratamiento del VIH, y el alcohol cinámico (CMO, hidrogenación del enlace C=O) que se utiliza principalmente en perfumería debido a su olor y a sus propiedades de fijación.

Puesto que en el caso de la hidrogenación selectiva del cinamaldehído mediante catálisis homogénea sería difícil la eliminación tanto del catalizador como de los disolventes, que pueden ser perjudiciales para el medio ambiente, en este trabajo se propone el estudio de las condiciones de operación en una celda electroquímica tipo PEM en condiciones suaves de presión y temperatura produciendo el hidrógeno in situ. En particular se estudiará la viabilidad del proceso de hidrogenación electroquímica de CMA de forma selectiva hacia CMO, el modo de operación y la influencia de la intensidad de corriente aplicada.

2. Experimental

Los catalizadores empleados para preparar los electrodos (IrO_2 2 mg cm^{-2} para el ánodo y Pt/Carbon Black 0,5 mg cm^{-2} para el cátodo) han sido depositados mediante aerografía directamente sobre la membrana polimérica. Los experimentos de hidrogenación se han realizado en una celda "home made" provista de calentamiento y control de temperatura. En todos los casos se han realizado cronopotenciometrías de una hora de duración a una intensidad de potencial de circuito abierto, 0,03, 0,05 y 0,1 A, empleando un caudal de 1 ml min^{-1} , 75 °C de temperatura y 100 ppm de CMA. El posterior análisis de dichas muestras se ha realizado en un cromatógrafo de gases.

3. Resultados y discusión

Tras comprobar que los productos de hidrogenación no son activos en el proceso de hidrogenación se ha realizado en primer lugar un experimento con el fin de averiguar la viabilidad del proceso de hidrogenación electroquímica del CMA, los resultados muestran que este proceso resulta técnicamente viable.

Seguidamente, con el fin de averiguar el modo de operación más conveniente para el proceso se han realizado experimentos operando en continuo y discontinuo. La conversión obtenida es similar en ambos casos (16 %). Sin embargo, para el caso de los experimentos realizados en discontinuo la selectividad hacia el CMO es nula, ello es debido a que la recirculación de los productos a través de la celda favorece la formación del alcohol hidrocinámico a partir del CMO [2].

Por último y tras seleccionar el modo de operación adecuado, se han realizado una serie de experimentos de 1 hora de duración a diferentes intensidades (OCP, 0,03, 0,05 y 0,1 A) con el fin de averiguar la influencia de la intensidad de corriente aplicada en la conversión y selectividad. Los resultados muestran que la intensidad más adecuada para el proceso es de 0,05 A, ya que la conversión y selectividad hacia CMO es similar a la obtenida empleando una corriente de 0,1 A y la selectividad hacia CMO es mayor que la que se obtiene empleando 0,03 A. Estas diferencias se deben al hecho de que a intensidades de corrientes altas la reacción de hidrogenación de CMA compite con la reacción de evolución de hidrógeno ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$), lo que ocasiona un consumo de protones que no se consumen en el proceso de hidrogenación [3].

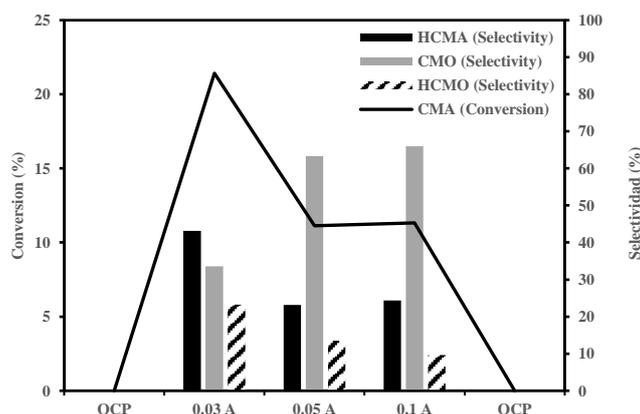


Figura 1. Influencia de la corriente aplicada en la conversión obtenida.

Condiciones: Disolución anódica = H_2O , Disolución catódica = 100 ppm CMA en 2-propanol,
Temperatura = 75 °C, Caudal = 1 ml min⁻¹.

4. Conclusiones

Se ha comprobado que el proceso de hidrogenación electroquímica de cinamaldehído resulta técnicamente viable en las condiciones empleadas. Asimismo, en los experimentos realizados en modo de operación continuo y discontinuo se concluye que el modo de operación continuo resulta mucho más conveniente ya que la selectividad hacia el CMO resulta mucho mayor. Por último, la intensidad tiene una influencia significativa en la conversión y selectividad alcanzándose un máximo a 0,05 A. Además, este valor de intensidad registra también un menor consumo energético, lo que la convierte en la intensidad óptima de trabajo.

Referencias

1. Gryglewicz, S. Sliwak, A. Cwikla, J. Gryglewicz, G., Catal Lett (2014) 144:62-69
2. Durndell, L. Wilson, K. Lee, A. RSC. Adv. 2015, 5, 80022.
3. Sáez, A. García – García, V. Solla – Gullón, J., Aldaz, A. Montiel, V. Electrochim Acta (2013) 69 – 74

Asymmetric Rh-catalysed hydrogenation with C_1 -symmetric diphosphorus ligands

Arnald Grabulosa,^{a,*} Pau Clavero,^a Mercè Rocamora,^a Guillermo Muller^a

^aDept. de Química Inorgànica i Orgànica, Secció de Química Inorgànica, Universitat de Barcelona, Barcelona, Spain

*Corresponding author: arnald.grabulosa@qi.ub.es

1. Introduction

Chiral diphosphines (3 P–C bonds in each P atom) of C_2 -symmetry (**P–P**) have been the most important ligand type in asymmetric homogeneous catalysis with transition metal complexes for almost 50 years. Most of the ligands bear the stereogenic elements located in the bridge between the phosphorus atoms. In spite of this, in the last decades other types of phosphorus ligands with different sources of chirality are being actively explored including non- C_2 -symmetric phosphines (**P–P'**), ligands with P-heteroatom bonds (phosphites, phosphinites, phosphoramidites, etc.) and also *P*-stereogenic ligands.¹

Our research group has recently reported good results in Pd-catalysed allylic substitution^{2a} and Rh-catalysed hydrogenation^{2b} of dehydroaminoacids with C_2 -symmetric bis(diamidophosphite) ligands. Recently, we also reported high enantioselectivities in Pd-catalysed allylic substitution reactions with **P–P'** ligands of the type phosphine-phosphite and phosphine-diamidophosphite.^{2c}

In the present work, we present the preliminary results in Rh-catalysed asymmetric hydrogenation of dehydroaminoacids with some of the **P–P'** ligands containing at least an atropisomeric phosphite or diamidophosphite moiety.

2. Results and discussion

The ligands have been obtained by the published methodology^{2c} and have complexed to [RhCOD] moieties to afford the desired complexes, as depicted in **Figure 1**.

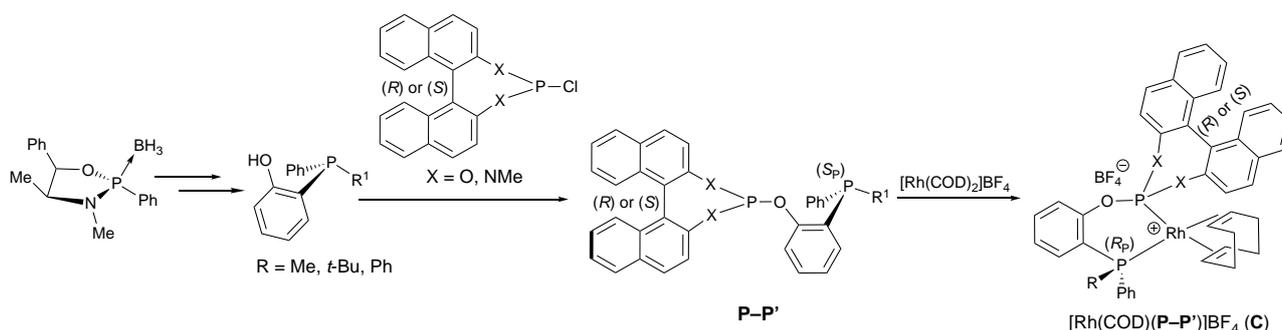


Figure 1. Obtention of the **P–P'** ligands and their derived Rh catalytic precursors, **C**.

The synthesis of the ligands is based on a condensation reaction between a 2-hydroxyphenylphosphine, either commercially available or prepared from the oxazaphospholidine-borane precursor following the Jugé-Stephan method,³ and a chiral chlorobinaphthylphosphine.

The catalytic precursors have been found to be stable under inert atmosphere and have been fully characterized with the usual techniques, including X-ray diffraction (**Figure 2**).

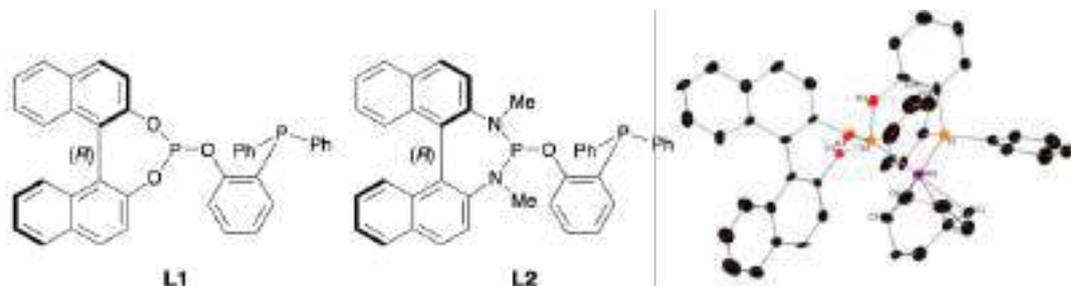
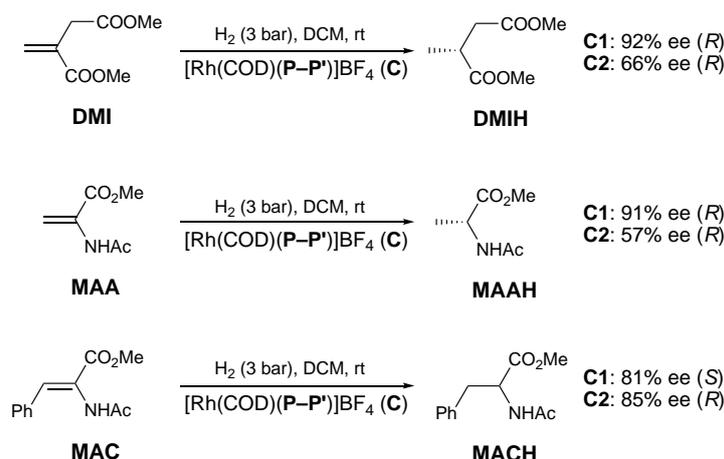


Figure 2. Two of the ligands prepared (**L1** and **L2**) and crystal structure of the derived Rh complex **C1**.

The obtained complexes have been used in Rh-catalysed hydrogenation of the benchmark dehydroaminoacid substrates dimethyl itaconate (**DMI**), methyl acetamidoacrylate (**MAA**) and methyl acetamidocinnamate (**MAC**), obtaining full conversions and good enantioselectivities at room temperature (**Figure 3**).



3. Conclusions

The **P–P'** ligands tested so far provide highly active and enantioselective Rh precursors in the asymmetric catalytic hydrogenation of dehydroaminoacids. We are currently modifying the ligands with the aim of obtaining more active and selective systems.

References

- (a) *Phosphorus Ligands in Asymmetric Catalysis: Synthesis and Applications*; A. Börner, Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2008

(b) Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Ed. *Phosphorus(III) Ligands in Homogeneous Catalysis: Design and Synthesis*; Wiley, 2012.
- (a) M. J. Bravo, R. M. Ceder, A. Grabulosa, G. Muller, M. Rocamora, J. C. Bayón, D. Peral, *Organometallics* 34 (2015) 3799–3808; M. J. Bravo, R. M. Ceder, A. Grabulosa, G. Muller, M. Rocamora, M. Font-Bardia, *J. Organomet. Chem.* 830 (2017) 42–55 (b) M. J. Bravo, R. M. Ceder, G. Muller, M. Rocamora, *Organometallics* 32 (2013) 2632–2642 (c) P. Clavero, A. Grabulosa, M. Rocamora, G. Muller, M. Font-Bardia, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2016) 4054–4065.
- S. Jugé, M. Stephan, J. A. Laffitte, J. P. Genêt, *Tetrahedron Lett.* 31 (1990) 6357–6360.

Nano-esferas de óxido de titanio recubiertas con xerogel de carbón como fotocatalizadores eficientes para la eliminación de fármacos.

Amra Bratovic¹, Esther Bailón-García*, Agustín F. Pérez-Cadenas, Francisco Carrasco-Marín, Francisco J. Maldonado-Hódar

Grupo de Investigación en Materiales de Carbón. Dpto. de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 18071 Granada, España. *E. Bailón-García: estherbg@ugr.es

¹Dirección actual: Department of Physical Chemistry and Electrochemistry, Faculty of Technology, University of Tuzla, Univerzitetska 8, 75000 Tuzla, Bosnia and Herzegovina

1. Introducción

En los últimos años, se está prestando una atención especial al tratamiento de una serie de compuestos orgánicos conocidos como contaminantes emergentes (ECs), presentes en las aguas, como son productos de cuidado personal, detergentes y productos farmacéuticos, entre otros. Muchos de estos compuestos se utilizan ampliamente como antiinflamatorios, analgésicos, reguladores de lípidos, antibióticos y desinfectantes. Para evitar una elevada acumulación de ECs en el medio acuático, se están desarrollando estrategias basadas en la utilización de procesos avanzados de oxidación (AOP) para lograr la destrucción de estos contaminantes en el agua. El objetivo de este trabajo ha sido el desarrollo de materiales compuestos TiO₂-xerogel de carbón, y analizar la influencia de la morfología, cristalinidad y presencia de mezcla de fases sobre la actividad foto-catalítica en la degradación de paracetamol.

2. Experimental

Se sintetizaron esferas de TiO₂ mediante un proceso sol-gel en etanol en presencia de hexadecilamina (HDA) como agente director de la estructura y KCl como agente controlante de la fuerza iónica de la solución. El precursor de TiO₂ fue isopropóxido de titanio. A esta muestra se le denomina TiS. Además, la muestra TiS se sometió a un tratamiento a 700 °C durante 3 h con el fin de producir una transformación parcial de la fase anatasa a fase rutilo (muestra TiS700). Con el objetivo de mejorar la estructura cristalina, se realizó un tratamiento solvotérmico de las esferas precursoras previamente sintetizadas. Para ello, una cantidad adecuada de TiS se dispersó en una disolución formada por 20 ml de etanol y 10 ml de una disolución de NH₃ 0.22 M o 0.45 M. Posteriormente, las mezclas resultantes se sellaron en un autoclave y se calentaron a 160 °C durante 8 h o 16 h (TiS22-16). Las esferas se nombraron con el nombre del precursor, seguido de la concentración de NH₃ y el tiempo del tratamiento solvotérmico, ejemplo TiS22-8 (NH₃ 0.22 M y 8 h de tratamiento). Finalmente, todas las muestras fueron calcinadas a 500 °C durante 2 h en aire. Las esferas de TiO₂ se recubrieron con xerogel de carbón mediante polimerización sol-gel de resorcinol y formaldehído en presencia de surfactante y su carbonización a 900 °C (muestra TiS-C).

3. Resultados y discusión

La Figura 1 muestra las nanoesferas de óxido de titanio obtenidas. Se ha determinado que un posterior tratamiento hidrotérmico incrementa la cristalinidad y el tamaño de cristal del TiO₂; a su vez, un incremento en la concentración y tiempo de tratamiento incrementan dicha cristalinidad y tamaño (Figura 2c). En la

Figura 2a-b se observa como al incrementarse el tamaño de cristal disminuye la actividad foto-catalítica debido a un incremento en la recombinación electrón-hueco observada con tamaños de cristal más grande [1]. Un tratamiento de estas esferas a 700 °C durante 3 h produce un incremento en el tamaño de grano, lo cual conllevaría una pérdida de actividad, no obstante se observa un incremento de la actividad foto-catalítica explicada en base a la presencia de una pequeña cantidad de rutilo junto con la fase anatasa, lo que genera una mejora de actividad [2]. A su vez, el recubrimiento de estas esferas con xerogel de carbón mejora la actividad foto-catalítica debido al efecto foto-sensibilizador del xerogel de carbón [3].

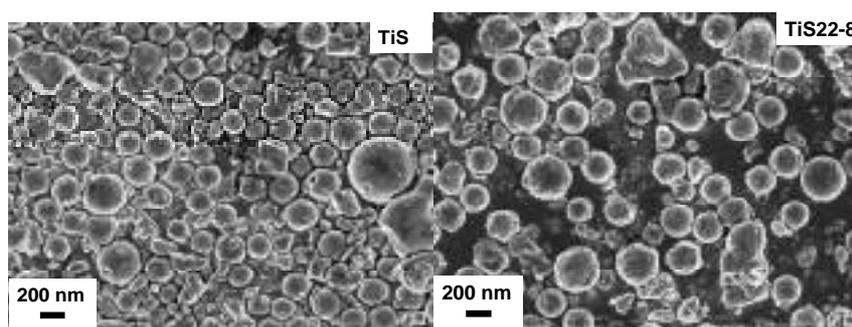


Figura 1. Imágenes de SEM de las esferas de óxido de titanio.

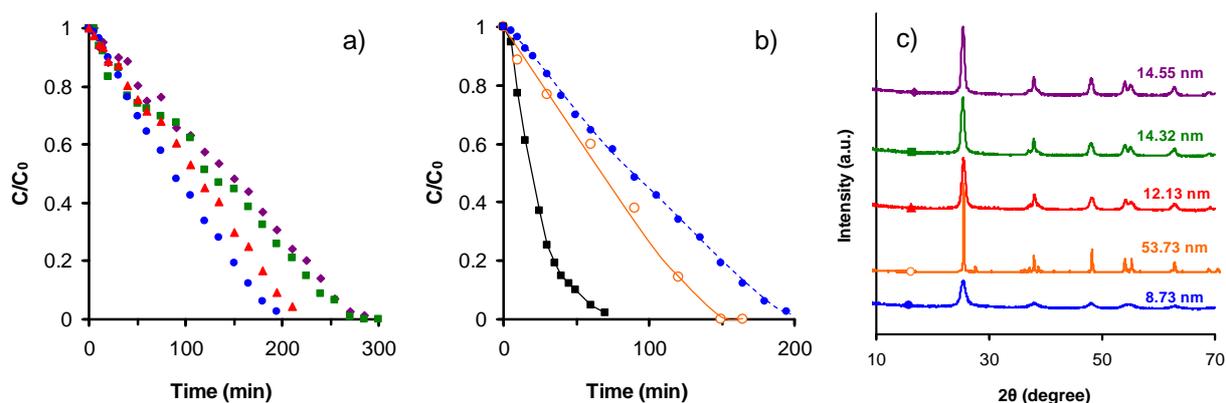


Figura 2. DRX y actividad fotocatalítica de las muestras: ● TiS, ▲ TiS22-8, ■ TiS45-8, ◆ TiS22-16, ○ TiS700 y ■ TiS-C

4. Conclusiones

Se han sintetizado esferas de TiO_2 mediante un sencillo proceso sol-gel. Su cristalinidad y tamaño de cristal se ha modificado mediante un tratamiento hidrotérmal, observándose que una mayor cristalinidad y tamaño de grano produce una disminución en la actividad foto-catalítica en la degradación de paracetamol en medio acuoso. La presencia de una mezcla anatasa-rutilo, y un efecto sinérgico de la fase carbonosa mejoran significativamente la actividad foto-catalítica de dichas esferas a pesar del mayor tamaño de grano.

Agradecimientos

Proyectos CTQ2013-44789-R (MINECO, FEDER) y P12-RNM-2892 (Junta de Andalucía).

Referencias

1. J.C. Yu, J. Yu, W. Ho, Z. Jiang, L. Zhang, *Chemistry of Materials* 14 (2002) 3808.
2. V. Etacheri, M.K. Seery, S.J. Hinder, S.C. Pillai, *Chemistry of Materials* 22 (2010) 3843-3853.
3. E. Bailón-García, A. Elmouwahidi, M. A. Álvarez, F. Carrasco-Marín, A. F. Pérez-Cadenas, F. J. Maldonado-Hódar, *Applied Catalysis B Environmental* 201 (2017) 29-40.

FOTOFUEL: Red de Excelencia para Abordar los Nuevos Desafíos en la Producción de Combustibles Solares

V. A. de la Peña O'Shea,^{a,*} F. Fresno,^a J. L. G. Fierro,^b C. Gimbert-Suriñach,^c H. García,^d J. J. Vilatela,^e M. A. García-Aranda,^f F. Illas,^g S. Giménez,^h S. Malato,ⁱ T. Andreu^j

^a Instituto IMDEA Energía, Avda. Ramón de la Sagra 3, 28935 Móstoles (Madrid)

^b Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), C/ Marie Curie 2, 28049 (Madrid)

^c Institut Català d'Investigació Química, Avda. Paisos Catalans 16, 43007 (Tarragona)

^d Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Avda. de los Naranjos s/n, 46022 (Valencia)

^e Instituto IMDEA Materiales, C/ Eric Kandel 2, 28906 Getafe (Madrid)

^f Sincrotrón ALBA, Carretera BP 1413 Km. 3,3, 08290 Cerdanyola del Vallès (Barcelona)

^g Institut de Química Teòrica i Computacional, Universitat de Barcelona, c/ Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona

^h Departament de Física, Universitat Jaume I, 12071 (Castellón)

ⁱ Plataforma Solar de Almería (CIEMAT), Ctra. de Senés km. 4,5, 04200 Tabernas (Almería)

^j Instituto de Investigación en Energía de Cataluña (IREC), Jardíns de les Dones de Negre 1, 08930 Sant Adrià del Besòs (Barcelona).

* victor.delapenya@imdea.org

1. Introducción

Teniendo en cuenta el enorme potencial de la energía solar (especialmente en países del denominado *cinturón solar* como España), uno de los procesos de mayor interés en la producción de combustibles es el conocido como fotosíntesis artificial que incluye tanto los procesos de obtención de H₂ a partir de H₂O como los de fotovalorización de CO₂. El desarrollo de dichas tecnologías supondría no sólo un camino para la reducción y reutilización de las emisiones de CO₂, sino también una forma de almacenamiento de la energía solar. Estos combustibles, como alternativa a los fósiles, representan una de las vías estratégicas más prometedoras para luchar contra el cambio climático y para establecer un sistema energético sostenible e independiente de los recursos fósiles. FOTOFUEL es una Red de Excelencia destinada al desarrollo de materiales y dispositivos para la producción eficiente de combustibles solares a partir de CO₂ y/o H₂O, a través de la búsqueda de sinergias y cooperación en red de grupos de investigación punteros en esta temática. Las actividades de la red se distribuyen en cuatro frentes: investigación de vanguardia; formación; difusión y comunicación; y transferencia de tecnología.

2. Actividades

FOTOFUEL es una red de excelencia abierta que actualmente reúne a un consorcio multidisciplinar de 10 instituciones de referencia a nivel internacional en la producción de combustibles solares a partir de CO₂ y/o H₂O. Las actividades de FOTOFUEL pueden dividirse en dos estrategias complementarias, la colaboración científica, por un lado, y la cooperación en red, por otro.

Por lo que respecta a las actividades científicas, se engloban en este consorcio cinco líneas de investigación: (i) el diseño y la síntesis de fotocatalizadores multifuncionales avanzados que den lugar a un mejor aprovechamiento de la luz solar para la obtención de moléculas de interés energético; (ii) el desarrollo de nuevas herramientas teóricas y experimentales que permitan estudiar las correlaciones entre la estructura

y la actividad de dichos materiales; (iii) el diseño y montaje de fotorreactores eficientes y la aplicación de tecnologías de control, análisis y gestión de resultados que permitan su escalabilidad y eventual desarrollo industrial; (iv) el estudio de la viabilidad del proceso, incluyendo su simulación y el análisis de su ciclo de vida, y el desarrollo de normas de estandarización; y (v) el estudio del impacto de la producción de combustibles solares a nivel científico, medioambiental, económico y social.

Por otra parte, la cooperación en ámbitos diferentes al puramente científico es un objetivo primordial de esta Red de Excelencia. Entre estos ámbitos, la formación de jóvenes investigadores tiene un papel central. Así, además de la participación de los investigadores del consorcio en programas de grado, máster y doctorado en sus respectivas instituciones o en Universidades asociadas, se organizarán en el marco de la Red dos *workshops* en temáticas relacionadas con los combustibles solares, donde se combinarán ponencias de investigadores senior con presentaciones de jóvenes investigadores, así como una escuela de verano centrada en la utilización de la luz solar en aplicaciones energéticas y medioambientales. Asimismo, FOTOFUEL considera la difusión de los resultados científicos como una parte fundamental de su estrategia, y fomenta por tanto la difusión de resultados no sólo en el sector científico, incluyendo la organización de un congreso internacional especializado, sino también por medio de la divulgación a la sociedad a través de canales como la *Noche de los Investigadores* o la *Semana de la Ciencia*, sin olvidar las redes sociales generales, profesionales y científicas. En cuanto a la transferencia de tecnología, se invitará al sector empresarial a los eventos y jornadas de difusión de resultados para fomentar el interés industrial en ésta temática y al mismo tiempo atraer la financiación del sector privado. Además, en colaboración con organizaciones relacionadas con el I+D industrial, se organizarán regularmente jornadas destinadas a informar sobre las oportunidades empresariales que presentan los combustibles solares a nivel nacional y europeo.



Figura 1. Resumen gráfico de las actividades de la Red de Excelencia FOTOFUEL.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación de FOTOFUEL (ENE2016-82025-REDT) por el Ministerio de Economía, Industria y Competitividad, a través de las Acciones de Dinamización “Redes de Excelencia” del Programa Estatal de Fomento de la Investigación Científica y Técnica de Excelencia.

Fotocatalizadores basados en perovskitas y TiO_2 activados con luz visible para la degradación de hexano en fase gas

Diego Sanz Carrillo,* Reyes Mallada, Jesús Santamaría

^a *IDepartamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente. Instituto de Nanociencia de Aragón, Universidad de Zaragoza. Zaragoza, España*

*Autor principal: dsanzca@unizar.es

1. Introducción

La fotocatalisis heterogénea es un campo de gran interés con numerosas aplicaciones, entre ellas la descomposición de compuestos orgánicos volátiles (VOCs). Estos VOCs, utilizados industrial o domésticamente, suelen ser tóxicos o poseer otras propiedades perjudiciales, por lo que es de gran interés su eliminación de la atmósfera^[1].

En esta aplicación, como en muchas otras de fotocatalisis, hay una clara predominancia del TiO_2 como catalizador, debido principalmente a sus buenas propiedades como su alto rendimiento cuántico o su buena estabilidad. Sin embargo, el TiO_2 tiene sus limitaciones, la mayor de ellas siendo su elevado bandgap (3.2 eV) que nos impide utilizar luz visible para la irradiación, sólo pudiendo activarse con luz ultravioleta^[1,2]. Se ha reportado que la adición de tierras raras al TiO_2 puede reducir su band gap permitiendo su actividad en el visible^[3]. Así mismo, se buscan nuevos catalizadores cuyas propiedades puedan ser de interés, destacando las perovskitas, entre ellas concretamente el titanato de estroncio (SrTiO_3), un semiconductor con una buena capacidad catalítica, alta estabilidad térmica y resistencia a la fotocorrosión. El band gap del SrTiO_3 también lo limita al UV, pero mediante dopaje se puede lograr la reducción del mismo para su utilización con irradiación visible^[4,5].

2. Experimental

La síntesis de catalizadores derivados del TiO_2 se realiza por un proceso solvotermal en un horno de microondas. Brevemente, se añade tetraisopropóxido de titanio (TTIP) y ácido acético 99% en etanol absoluto, junto con la sal del dopante correspondiente. Posteriormente se añade agua y se introduce la disolución en un autoclave de teflón dentro del horno microondas^[3].

Para la síntesis de SrTiO_3 y otras perovskitas también se recurre a un proceso solvotermal en microondas, en este caso utilizando etilenglicol como disolvente^[6].

Tras la reacción, los sólidos obtenidos se lavan abundantemente y se secan en estufa a 80 °C toda la noche. Las muestras de perovskita se calcinan posteriormente a 600°C.

Los ensayos catalíticos de combustión de hexano se realizan en una planta experimental equipada con un cromatógrafo de gases Varian 4900CP. Un flujo de 200 ppm de hexano se hace pasar por una cubeta de cuarzo (5 mm de paso óptico) que contiene un lecho fijo del catalizador. Este lecho se irradia con LEDs de alta potencia de distintas longitudes de onda (ver Figura 1).

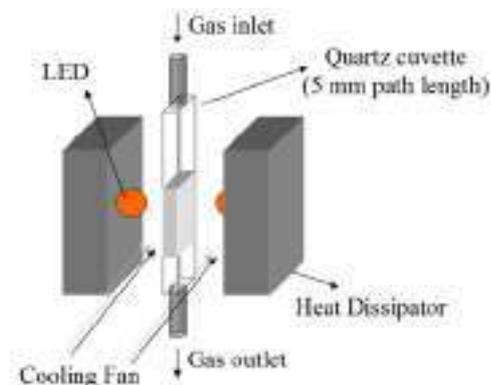


Figura 1. Sistema de reacción experimental.

3. Resultados y discusión

Al dopar una muestra de TiO_2 con un 1% de Nd, se consigue reducir el band gap a 3.1 eV, y además se crea un pequeño hombro de absorción en la zona de 400-500 nm, junto con varias absorciones típicas del Nd a 590 y 740 nm. (Ver *Figura 2*).

El catalizador, irradiado con luz UV (365 nm), presenta un comportamiento similar al del TiO_2 P25, comercial y utilizado ampliamente, alcanzándose ~100% de conversión (Ver *Figura 3*).

Irradiando a 460 nm observamos que el P25 da una conversión mucho menor (20%) que a 365 nm y que el catalizador con Nd duplica dicha conversión (40%).

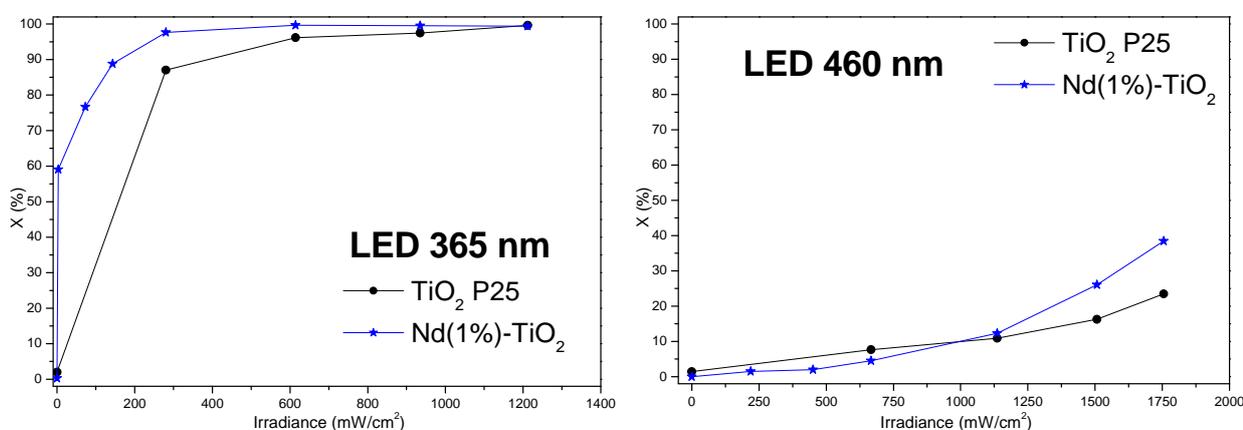


Figura 3. Conversiones frente a irradiancia en la degradación de hexano en dos longitudes de onda distintas (365 nm, UV; 460 nm, visible) para una muestra de Nd(1%)- TiO_2 y el catalizador comercial Degussa P25.

4. Conclusiones

El dopado de TiO_2 y de perovskitas con determinados elementos es una forma efectiva de reducir su band gap y aumentar por tanto su absorción en el visible, permitiendo así la degradación de VOCs con luz solar y evitando la necesidad de fuentes UV.

Referencias

1. R.M. Alberici et al., *Applied Catalysis B: Environmental* 14 (1997) 55–68
2. A.H. Mamaghani et al., *Applied Catalysis B: Environmental* 203 (2017) 247–269
3. V. Gomez et al., *Applied Catalysis A: General* 441– 442 (2012) 47– 53
4. E. García-López et al., *Journal of Catalysis* 321 (2015) 13–22
5. B. Modak et al., *Journal of Physical Chemistry C* 119 (2015) 23503–23514
6. J.-Q. Zheng et al., *Materials Letters* 100 (2013) 62–65

Estudio de la actividad catalítica de complejos RECuL en la oxidación de ciclohexano

A. M. Kaczmarek,^a Tineke Mortier,^{a,b} D. Esquivel,^{c*} J. Amaro,^c C. Jiménez-Sanchidrián,^c F. J. Romero-Salguero,^c R. Van Deun,^a K. Van Hecke^b

^a *L³, Luminescent Lanthanide Lab, Department of Inorganic and Physical Chemistry, Ghent University, Ghent, Belgium*

^b *XStruct, Department of Inorganic and Physical Chemistry, Ghent University, Ghent, Belgium*

^c *Departamento de Química Orgánica, Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica, Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Córdoba (España)*

*q12esmem@uco.es

1. Introducción

Las bases de Schiff se consideran ligandos de un gran interés debido a su fácil preparación y a la facilidad con la que se enlazan a diferentes familias de metales (metales bloque d, metales bloque f, etc.).¹ Los complejos de base de Schiff de diversos metales han mostrado muchas propiedades interesantes, incluyendo actividad biológica, propiedades catalíticas, propiedades analíticas, luminiscencia, magnetismo, etc.² Entre los diferentes complejos de bases de Schiff, los de tipo salen y, especialmente, aquellos derivados de la o-vanillina muestran una excepcional capacidad de coordinación.³

En esta comunicación se muestra las diferentes estructuras obtenidas para una serie de complejos bimetalicos, RECuL, así como las propiedades luminiscentes y el comportamiento catalítico en la oxidación del ciclohexano.

2. Experimental

La síntesis del complejo del CuL se preparó siguiendo un método descrito en literatura.⁴ El resto de complejos heteroatómicos (RECuL) se prepararon siguiendo un método denominado "one-pot". Para ello, una disolución conteniendo Cu(OAc)₂ y el correspondiente nitrato del metal de transición se agitó en metanol durante 30 min. Transcurrido ese tiempo, el sólido se recogió por filtración, se lavó con metanol y se secó a 50°C. Los cristales de cada uno de los complejos se obtuvieron con una mezcla de metanol y dietiléter.

Todos los complejos RECuL se caracterizaron por análisis elemental y DRIFT. Las estructuras cristalinas se determinaron por difracción de rayos-X del monocristal. La actividad catalítica de los complejos se estudió en la reacción de oxidación de ciclohexano con H₂O₂ (30%) como agente oxidante.

3. Resultados y discusión

Los resultados obtenidos por difracción de rayos-X del cristal confirmaron la formación de tres posibles tipos de estructuras – monómero, dímero o polímero – para cada uno de los complejos bimetalicos sintetizados (Figura 1).

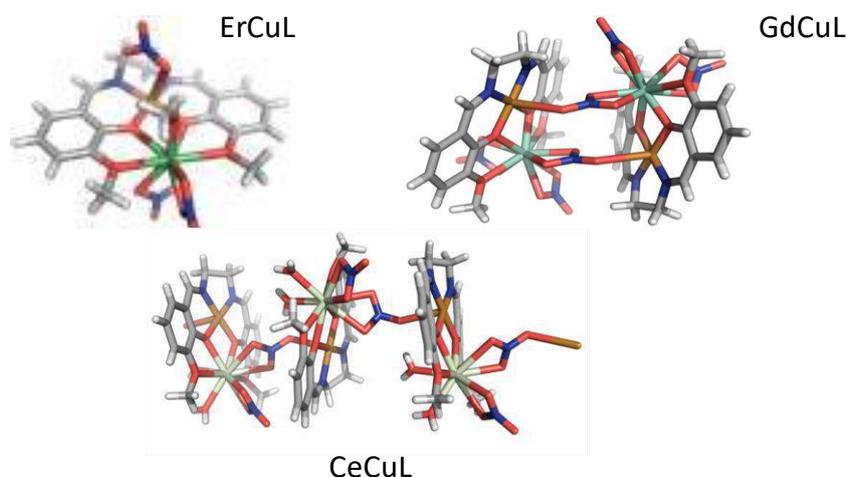


Figura 1. Estructuras tipo monómero (ErCuL), dímero (GdCuL) y polímero (CeCuL)

El complejo CuL y varios de los complejos bimetalicos RECuL (RE = Ce³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺) se emplearon como catalizadores en la oxidación de ciclohexano a ciclohexanol y ciclohexanona (Figura 2). Las variables de reacción fueron optimizadas con el complejo monometálico CuL. Todos los complejos bimetalicos fueron activos en la reacción de oxidación.

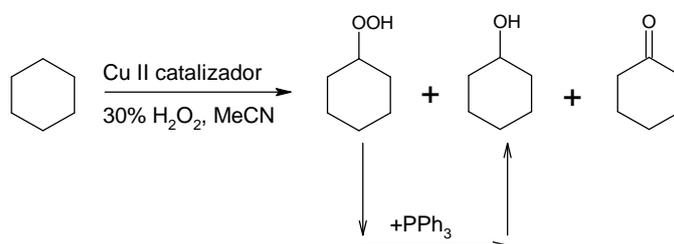


Figura 2. Reacción de oxidación de ciclohexano usando agua oxigenada como agente oxidante.

4. Conclusiones

Los complejos bimetalicos RECuL mostraron estructura tipo monómero, dímero o polímero, dependiendo del metal de transición empleado en la síntesis. El complejo CuL y varios de los complejos bimetalicos RECuL mostraron actividad en la reacción de oxidación de ciclohexano.

Referencias

1. A. M. Kaczmarek, M. Kubicki, I. Pospieszna-Markiewicz, W. Radecka-Paryzek, *Inorg. Chim. Acta.* 365 (2011) 137-142.
2. M. Kozłowski, R. Kierzek, M. Kubicki, W. Radecka-Paryzek, *J. Inorg. Biochem.* 126 (2013) 38-45.
3. M. Andruh, *Dalton Trans.* 44 (2015) 16633-16653.
4. P. G. Lacroix, S. Di Bella, I. Ledoux, *Chem. Mater.* 8 (1996) 541-545.

Los autores agradecen las ayudas concedidas por el Ministerio de Educación y ciencia (Proyecto MAT2013-44463-R), Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía (grupo FQM-346), Fondos Feder, IUIQFN y Ghent University's Special Research Fund (BOF) (project BOF15/PDO/091).

Materiales híbridos orgánico-inorgánicos como catalizadores en fotosíntesis artificial

Alba García-Sánchez^a, Marta Liras^a, Patricia Reñones^a, Mariam Barawi^a, Fernando Fresno^a, Víctor A.de La Peña O'Shea^{*}

^a Unidad de Procesos Fotoactivados, IMDEA-Energía, Móstoles (Madrid), España

^{*}Alba García-Sánchez: victor.delapenya@imdea.org

1. Introducción

La creciente emisión mundial de CO₂ y su correspondiente contribución en el cambio climático ha propiciado la búsqueda de su utilización como fuente de carbono para producción de combustibles y productos químicos [1]. Dentro de este marco, la fotosíntesis artificial se presenta como una de las técnicas más prometedoras. No obstante, este proceso supone un gran reto debido a la dificultad en la disociación de la molécula de CO₂ como consecuencia de su gran estabilidad. Hasta la fecha se han empleado como fotocatalizadores heterogéneos una gran cantidad de semiconductores, entre los que destaca como más empleado el TiO₂ [2]. Este óxido, presenta una limitada eficiencia que deriva de su rápida cinética de recombinación electrón-hueco, responsable de la disminución de la capacidad de transporte de carga, por lo que es necesario modificar este sistema catalítico por medio de diferentes rutas como el uso de co-catalizadores [3]. Otra posibilidad es la incorporación de un polímero conjugado al TiO₂, creando un híbrido orgánico-inorgánico, podría facilitar el transporte de huecos, disminuir la recombinación y con ello, aumentar la eficiencia de los procesos fotocatalíticos.

Los Polímeros Microporosos Conjugados (CMPs por sus siglas en inglés) han suscitado una gran atención en los últimos años por sus prometedoras propiedades; son un tipo de polímeros orgánicos porosos que poseen una alta área superficial, buena distribución de poro y estabilidad química y térmica entre otras [3]. Asimismo, presentan como ventaja adicional que permiten ser diseñados en función de su aplicación, ya que la red tridimensional es resultado de la condensación de, al menos, un monómero con más de un grupo reactivo. Por este motivo, son adecuadas unidades con estructura rígida y plana que posean un esqueleto conjugado. Hasta el momento no hay ejemplos en la literatura con unidades de tiofeno unidas como monómeros de los CMPs.

2. Experimental

En primer lugar se sintetizó el polímero microporoso conjugado, al que se nombró CMPDTT-1, a través de una reacción de acoplamiento de Sonogashira. Este polímero se combinó con TiO₂, creando híbridos en proporciones de 1 a 15 % en peso de CMP. Posteriormente se caracterizaron las propiedades texturales, estructurales y optoelectrónicas de todos los materiales. Y finalmente, los catalizadores se ensayaron en dos reacciones de fotocatalisis; producción de hidrógeno y fotorreducción de CO₂.

Para la producción de hidrógeno se empleó un reactor de vidrio de 1L de volumen efectivo con una disolución al 10% de metanol, iluminado desde el interior con una lámpara de mercurio. La segunda reacción fotocatalítica se llevó a cabo en un reactor en continuo, en fase gas, a 2 atm y 50°C. El catalizador

se depositó sobre un filtro de fibra de vidrio que se iluminó con 4 lámparas de máximo de emisión a 365 nm, de 6W de potencia. La composición del gas se analizó con un cromatógrafo de gases equipado con tres detectores, un TCD y dos FID (Bruker 40GC).

3. Resultados y discusión

Se analizó la estabilidad térmica del polímero por análisis termogravimétrico, obteniendo como resultado una alta estabilidad en condiciones de atmósfera inerte con una pérdida de masa entorno al 25% a 800°C. Los híbridos exhiben un incremento en la producción de hidrógeno de hasta 20 veces con respecto al TiO₂. En la fotorreducción de CO₂, se observa un cierto incremento en la conversión, a la vez que se da un cambio en la selectividad de los productos en comparación con el TiO₂. En el caso del TiO₂ hay una producción mayoritaria de H₂ y CO, con una selectividad de ≈94% para el CO en productos de carbono. Mientras que, por su parte, los híbridos dirigen la conversión hacia un incremento en la selectividad del CH₄, es decir, incrementan la formación de productos de alta demanda electrónica. El aumento de la proporción de polímero en el híbrido produce un incremento de la selectividad hacia CH₄ de 27% a 43% en productos de carbono para 1 y 15% wt. respectivamente. Este cambio puede relacionarse con una disminución de la cinética de recombinación por la actuación del polímero como transportador de huecos.

4. Conclusiones

Estos nuevos materiales híbridos actúan como fotocatalizadores en la producción de combustibles solares, tanto en producción de H₂ como en la fotorreducción de CO₂. En el caso del primer proceso los híbridos producen un aumento en la producción de hidrógeno, mientras que en la fotorreducción de CO₂ dan lugar a un aumento en el rendimiento de la reacción con un cambio en la selectividad de los productos con respecto al TiO₂. Todos los resultados indican que el polímero podría actuar como transportador de carga, originando una disminución en la recombinación electrón-hueco.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida por parte del MINECO a través de los proyectos ENE2014-55071-JIN y ENE2016-79608-C2-1-R, de la Comunidad de Madrid mediante el programa MAD2D (S2013/MIT-3007) y de la Comisión Europea a través de la Consolidator Grant HyMAP (grant agreement Nº 648319, <http://www.hymap.eu>).

Referencias

1. V. A. de la Peña O'Shea, D. P. Serrano, J. M. Coronado, "Current challenges of CO₂ photocatalytic reduction over semiconductors using sunlight", in *From Molecules to Materials—Pathway to Artificial Photosynthesis*, Ed. E. Rozhkova, K. Ariga (Eds.), Springer, London (2015). S. Xie, Q. Zhang, G. Liu, Y. Wang, *Chem. Commun.* 52 (2015) 35-59.
2. P. Reñones, A. Moya, F. Fresno, L. Collado, J. J. Vilatela, V. A. de la Peña O'Shea, *J. CO₂ Util.* 15 (2016) 24.
3. L. Collado, A. Reynal, J.M. Coronado, D.P. Serrano, J.R. Durrant, V.A. de la Peña O'Shea, *Appl. Catal. B: Environ.* 178 (2015) 177.
4. Y. Xu, S. Jin, H. Xu, A. Nagai, D. Jiang, *Chem. Soc. Rev.* 42 (20), (2013) 8012-8031.

Pd(II)-Catalyzed Direct *ortho*-C–H Acylation of Aromatic Ketones by Oxidative Decarboxylation of α -Oxocarboxylic Acids

Pui-Yiu Lee,^a Peiwen Liang,^a Wing-Yiu Yu^{a,*}

^aState Key Laboratory for Chirosciences and Department of Applied Biology and Chemical Technology, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong, China

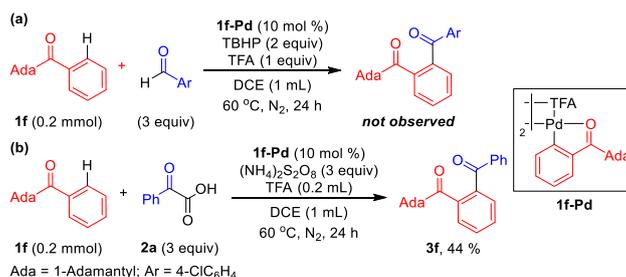
*Corresponding author: wing-yiu.yu@polyu.edu.hk

1. Introduction

1,2-Diacylbenzenes are versatile precursors for medicinally important heterocycles such as phthalazines, isobenzofurans and isoindoles¹ and fluorescent reagents for amino acids and peptide analysis.² Classical methods such as Friedel-Crafts acylation of aryl ketones with acid chlorides is ineffective for 1,2-diacylbenzene synthesis because of the meta-directing properties of the keto substituent where many currently available methods for 1,2-diacylbenzene synthesis are laborious with poor generality.³ With an interest to develop direct C–H acylation,⁴ we present a Pd-catalyzed direct *ortho*-C–H acylation of aryl ketones by decarboxylative coupling with α -oxocarboxylic acids to produce 1,2-diacylbenzenes directly without the pre-derivatization-deprotection step.

2. Experimental

We began our investigation by examining the reaction of adamantyl phenyl ketone (**1f**) with the bimetallic palladacyclic complex **1f-Pd** as catalyst. When subjecting **1f-Pd** (10 mol %) to a mixture of **1f** (0.2 mmol), 4-chlorobenzaldehyde (3 equiv), TBHP (2 equiv), and TFA (1 equiv) in DCE (1 mL), no acylation products were obtained after heating at 80 °C for 24 h with Pd black being formed. Inspired by the Pd-catalyzed decarboxylative acylation reactions with α -oxocarboxylic acids⁵ reported by Goossen and Ge, we turned to examine the ketone-directed C–H acylation reaction with α -oxocarboxylic acids as potential acylation reagents. Gratifyingly, when **1f** (0.2 mmol) was treated with phenylglyoxylic acid **2a** (3 equiv) and **1f-Pd** (10 mol %) in the presence of (NH₄)₂S₂O₈ (3 equiv), TFA (0.2 mL), and DCE (1 mL) at 60 °C for 24 h, the diketone product **3f** was formed in 44% yield. For further optimization, we surveyed several experimental parameters such as oxidants, acid additives, solvents and ratios of aryl ketones and α -oxocarboxylic acids, with the use of benzophenone and phenylglyoxylic acid as model substrates. To our delight, when benzophenone **1a** (4 equiv) was treated to phenylglyoxylic acid **2a** (0.2 mmol, 3 × 33.3 mol %/h), in the presence of Pd(OAc)₂ (5 mol %), K₂S₂O₈ (3 × 1 equiv/h), and TFA (0.2 mL) in DCE (1 mL) at 80 °C for 24 h, **3a** was afforded in 84% yield.

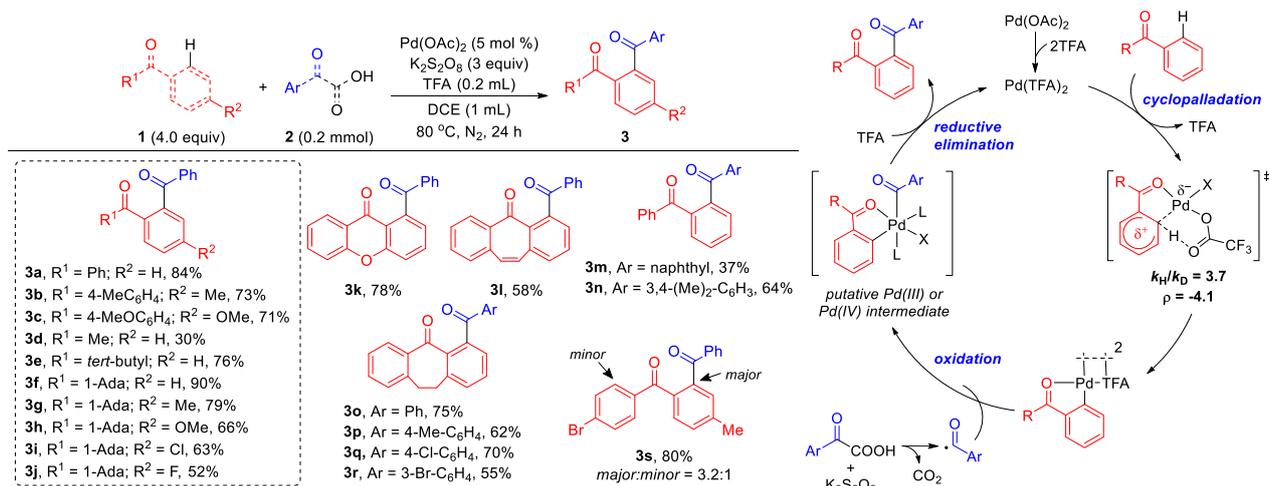


Scheme 1. Preliminary study on acylation of adamantyl phenyl ketone mediated by palladacyclic complex **1f-Pd**

3. Results and discussion

With the optimized conditions in hand, we then examined the scope of this reaction. As depicted in Scheme 2, aryl ketones with alkyl substituents or of fused ring structures were examined and the corresponding diketone products were obtained with moderate to excellent yields. The scope of the α -oxocarboxylic acids was also studied. α -Oxocarboxylic acids with halogen and alkyl substituents were effective coupling partners, and diketones were formed with moderate to good yields.

Mechanistic studies were performed for this reaction. According to the results of KIE experiments ($k_H/k_D = 3.7$) and Hammett correlation studies ($\rho = -4.1$), it is proposed that the catalytic C–H acylation is probably initiated by the rate-determining Pd(II)-mediated, ketone directed arene C–H bond cleavage. Radical-trapping experiments were performed and the effects of TEMPO in product formation were investigated. These results supported that it was likely for acyl radicals, *in situ* generated from α -oxocarboxylic acids, were involved in the formation of diketone products. Based on the results of mechanistic studies, a possible reaction mechanism was proposed for this reaction (Scheme 3).



Scheme 2. Substrate Scope of the Catalytic Acylation of Aromatic Ketones (left)

Scheme 3. Proposed reaction mechanism (right)

4. Conclusions

In conclusion, a Pd-catalyzed *ortho*-C–H acylation of aromatic ketones via decarboxylative coupling with α -oxocarboxylic acids has been developed. This reaction enables direct synthesis of 1,2-diacylbenzenes from aromatic ketones with high regioselectivity and functional group tolerance. It is anticipated that this protocol may be applicable for other C–H coupling reactions.

References

- Chanda, T.; Chowdhury, S.; Anand, N.; Koley, S.; Gupta, A.; Singh, M. S. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 981.
- Beale, S. C.; Savage, J. C.; Wiesler, D.; Wietstock, S. M.; Novotny, M. *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 1765.
- Lo Fiego, M. J.; Badajoz, M. A.; Silbestri, G. F.; Lockhart, M. T.; Chopra, A. B. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 9184.
- Chan, C.-W.; Zhou, Z.; Chan, A. S. C.; Yu, W.-Y. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3926.
- Ge, H.; Miao, J. *Synlett* **2014**, *25*, 911.

ECOTOXICITY ASSESSMENT OF THE PHOTOCATALYTIC PERFORMANCE OF SEMICONDUCTOR/NANOPOROUS CARBON PHOTOCATALYSTS

Vania Lourenço^{a,b}, Raquel García-González^c, José B. Parra^c, Isabel M. Fonseca^b, Alicia Gomis-Berenguer^d, Conchi O. Ania^{d*}

^a Facultad de Química, Universidad de Oviedo, Spain.

^b Dpt. Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Lisboa, Portugal

^c Instituto Nacional del Carbón (INCAR, CSIC), 33011, Oviedo, Spain.

^d CEMHTI (UPR 3079), CNRS, Univ. Orléans, 45071 Orléans, France.

*Corresponding author: conchi.ania@cnrs-orleans.fr

1. Introduction

Heterogeneous photocatalysis is one of the most promising technologies for an advanced degradation of emerging pollutants in water bodies, due to the widespread availability of low-cost and efficient photocatalysts. The challenge, however, is to boost the exploitation of solar light through the use of photocatalysts with improved activity under sun irradiation. In this regard, it has been largely demonstrated that the use of carbon materials as additives to semiconductors largely improves the photocatalytic performance of the resulting mixed catalyst [1-6]. Most studies on this topic focus on the enhanced photodegradation yields achieved by the incorporation of the carbon additives, very often reporting a key role of the carbon material in the degradation mechanism of the pollutant. However the impact of the carbonaceous additive on the toxicity of the final effluent is scarcely addressed and little is known on the nature of the intermediates formed when the photooxidation pathway is modified.

In this context, the aim of this work is to study the effect of the use of nanoporous carbons as additives to semiconductors (TiO_2 , Bi_2WO_6) in terms of an ecotoxicity risk assessment for the degradation of various pollutants (phenol and intermediates) using the bioluminescence inhibition of the bacterium *Vibrio fischeri*.

2. Experimental

Nanoporous carbons, commercially available titania (P25, Evonik) and Bi_2WO_6 were used as photocatalysts for the photooxidation of selected pollutants. Details on their preparation and characteristics have been described elsewhere [2-4]. Photodegradation experiments were carried out at room temperature in a photochemical reactor equipped with UV-visible light (high pressure Hg lamp, 125 W, Helios Italquartz). All the suspensions were allowed to equilibrate under dark conditions before being illuminated for 6 hours. The concentration of the pollutants and their intermediates were analyzed by HPLC and total organic carbon. The ecotoxicity assessment was performed by the bioluminescence inhibition of the bacterium *Vibrio fischeri*, through the evaluation of the Effective Concentration of 50% bioluminescence inhibition for 15 min of exposure ($\text{EC}_{50-15 \text{ min}}$) in a Microtox equipment.

3. Results and discussion

The results obtained so far revealed that the individual solutions of phenol presented moderated ecotoxicity with EC_{50} values similar to those obtained in the literature (ca. $\text{EC}_{50-15 \text{ min}}$ of 20-22 mg/L) for

phenol concentrations ranging from 10-100 ppm. The individual solutions of phenol degradation intermediates (i.e., catechol, benzoquinone, hydroquinone, resorcinol) showed higher toxicity than phenol itself in most cases, with the exception of catechol. This is most important since these compounds are generated during the photocatalytic assays using various photocatalysts, although their concentration is typically much lower than that of the parent pollutant.

The photodegradation experiments with the selected photocatalysts proved to be effective in the degradation of phenol and intermediates, since high mineralization rates were achieved in terms of phenol conversion and total organic carbon contents after six hours of irradiation. Most interestingly, the ecotoxicity of the final solutions showed different trends, with a strong dependence on the photocatalysts used and the nature of the dominant degradation intermediate. For instance, the incorporation of nanoporous carbon additives favored the formation of catechol over quinones, which resulted in a decrease in the ecotoxicity values.

4. Conclusions

Our results have shown that photodegradation assays performed with hybrid semiconductor/nanoporous carbon catalysts can be more effective than the semiconductors alone. The results are interpreted in terms of the ecotoxicity of the solutions obtained after the photocatalytic assays by using the bioluminescence inhibition of the bacterium *Vibrio fischeri*, while exploring the role of the carbon component features (i.e. structure, texture and surface chemistry) on the performance of the semiconductor/carbon photocatalysts using various semiconductors (TiO_2 , Bi_2WO_6). Along with higher mineralization rates, the ecotoxicity of the final solutions was substantially decreased in certain cases. This suggests the capacity of the hybrid photocatalysts to degrade the degradation intermediates of the target pollutants. Nevertheless, the performance of the photocatalysts is strongly dependent on the characteristics of the nanoporous carbons.

Acknowledgements

Authors thank the financial support of Spanish MINECO (grant CTM2014-56770-R) and the European Program through a Consolidator Grant (ERC-CoG 648161, PHOROSOL). VL thanks the support of the Erasmus+ Programme (agreement EOVIEDO01/ PLISBOA109).

References

1. Gomis-Berenguer A, Velasco LF, Velo-Gala I, Ania CO, J. Colloid Interf. Sci. 490 (2017) 879-901.
2. Carmona RJ, Velasco LF, Hidalgo MC, Navio JA, Ania CO, Applied Catal A. 505 (2015) 467-477
3. Andrade M, Mestre AS, Carmona RJ, Carvalho AP, Ania CO, Appl. Catal. A 507 (2015) 91-98.
4. Velasco LF, Lima JC, Ania CO, Angew. Chem. Int. Ed. 53 (2014) 4146-4148.
5. Andrade M, Mestre AS, Matos J, Carvalho AP, Ania CO, Carbon 76 (2014) 183-196.
6. Velasco LF, Parra JB, IM Fonseca, Lima JC, Ania CO, Carbon 50 (2012) 249-258.

Effect of HCl concentration in the hydrothermal synthesis of TiO₂: development of different crystalline phases

L. Cano-Casanova, A. Amorós-Pérez, M.A. Lillo-Ródenas, M.C. Román-Martínez

*Department of Inorganic Chemistry and Materials Institute. University of Alicante. Alicante. Spain
laura.cano@ua.es*

1. Introduction

TiO₂ has appealed considerable interest as photocatalyst for many applications, including the decomposition of harmful pollutants [1]. This is due to properties like excellent oxidative capability, chemical stability, low price, non-toxicity and biocompatibility [2]. For this reason, an intense research is being devoted to find out the effect of the physical and chemical properties of TiO₂ on its photocatalytic activity, and to develop simple and suitable synthesis methods. The reagents and conditions used in the synthesis strongly determine the TiO₂ properties. Thus, hydrothermal techniques have been recognized as potential methods to develop highly crystalline TiO₂ [3], and the nature and concentration of the acid hydrolysis medium plays a substantial role in controlling the morphology and crystal structure of TiO₂. In this context, the present study focuses on the synthesis of TiO₂ photocatalysts by a one-step hydrothermal process using aqueous HCl solutions of different concentration as hydrolysis media. The catalysts have been tested in the gas phase photocatalytic oxidation of propene, a compound representative of VOCs.

2. Experimental

The hydrothermal synthesis of TiO₂ was as follows: 4 ml titanium (IV) tetraisopropoxide (TTIP) and 20 ml EtOH were mixed and stirred at room temperature for 1 h, and then a solution of 4 ml HCl (0.5, 0.8, 1, 3, 5, 7 or 12 M) and 10 ml EtOH were added dropwise (stirring, 1h). The hydrothermal treatment was performed in a 50 ml Teflon-lined stainless steel autoclave at 180 °C, 12 h. The solid was dried (100 °C, 12 h) and heat treated in air (350 °C, 2 h). Nomenclature is TiO₂-xM, where x refers to the HCl concentration (see above). Characterization techniques used are: gas adsorption, XRD, UV-vis/DR and FTIR. The photocatalytic oxidation of propene was carried out at 25°C in a quartz reactor (AFORA) equipped with a 365 nm Philips UV-A lamp placed parallel to the quartz reactor at a distance of about 1 cm [4], under the following conditions: 0.11 g photocatalyst and a stream of 100 ppmv propene in air (30 ml/min). The outlet gas was continuously analyzed by mass spectrometry (Balzers, Thermostar GSD 301 01). The experiments were repeated at least twice to check reproducibility. Commercial P25 (Evonik) was used as reference.

3. Results and discussion

Table 1 shows the main textural and structural data of the synthesized TiO₂ samples and the P25 reference material. It can be observed that the synthesized TiO₂ samples have larger surface areas and pore volumes than P25, and that the concentration of the HCl solution used has a noticeable effect on the textural properties and on the contribution of crystalline phases in the TiO₂ materials. In general, the surface area is lower for samples prepared with more concentrated HCl solutions. All samples are crystalline, although some amorphous contribution is present as well. They all mainly contain anatase and a certain amount of brookite,

but samples TiO₂-3M and TiO₂-5M also contain rutile and their brookite content is almost double. This reveals the important effect of the HCl concentration on the TiO₂ properties.

Table 1. Textural and structural characterization of the TiO₂ samples.

Sample	S _{BET} (m ² /g)	V _T * (cm ³ /g)	% Crystalline phase A-B-R**	Average anatase crystal size (nm)	Propene conversion (%)
TiO ₂ -0.5M	135	0.26	86-14-0	8	69
TiO ₂ -0.8M	134	0.36	80-19-1	8	76
TiO ₂ -1M	116	0.33	78-20-2	9	66
TiO ₂ -3M	117	0.32	61-27-12	9	45
TiO ₂ -5M	100	0.26	66-27-7	10	54
TiO ₂ -7M	113	0.35	83-16-1	10	66
TiO ₂ -12M	110	0.32	88-12-0	11	68
TiO ₂ -P25	55	0.18	84-0-16	22	61

* V_T is the total pore volume calculated by N₂ adsorption

** A-B-R: Anatase-Brookite-Rutile percentages.

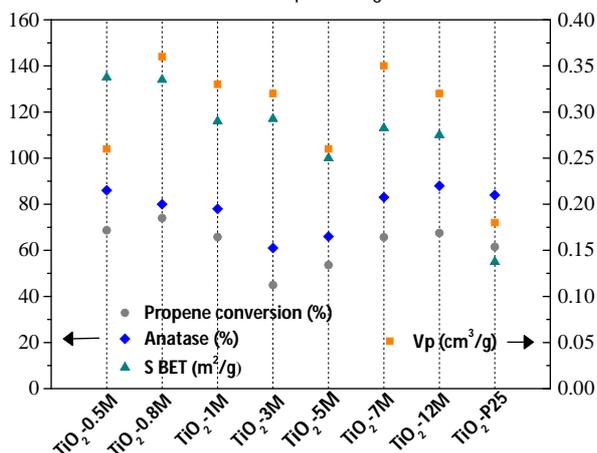


Figure 1. Propene conversion (%), anatase percentage (%), BET surface area (m²/g) and total pore volume (cm³/g) of the TiO₂ samples.

Propene conversion results in Table 1 show that most of the prepared catalysts are more active than commercial TiO₂ P25, although there are significant differences between them. The relationship between the catalysts' properties and their catalytic activities can be analysed in Figure 1. As shown, the three plotted parameters have a clear effect on propene conversion, being the anatase phase content the one which seems to have the strongest influence. It can also be mentioned that the two samples with the lowest activity are those that contain rutile and the largest amount of brookite.

4. Conclusions

The one-step simple hydrothermal method studied allows to prepare TiO₂ with different crystalline phases and textural properties by varying the concentration of the HCl solution used for hydrolysis. All the prepared materials have noticeably larger surface areas than commercial P25, and most of the TiO₂ materials prepared are more active for propene oxidation than the commercial sample. The catalytic activity seems to be directly related with the amount of anatase, although BET surface area and pore volume are also key parameters.

References

1. L. G. Devi and R. Kavitha, *Appl. Catal. B Environ.* 140-141 (2013) 559–587.
2. H. Zhang, G. Du, W. Lu, L. Cheng, X. Zhu, Z. Jiao, *Cryst. Eng. Comm* 14 (2012) 3793–3801.
3. Y.V. Kolen'ko, B.R. Churagulov, M. Kunst, L. Mazerolles, C. Colbeau-Justin, *Appl. Catal. B Environ.* 54 (2004) 51–58.
4. M. Ouzzine, M.A. Lillo-Ródenas, A. Linares-Solano, *Appl. Catal. B Environ.* 134 (2013) 333–343.

Acknowledgements:

The authors thank MINECO (CTQ2015-66080-R), Generalitat Valenciana/Feder (PROMETO/2014/010) and UA (VIGROB-136) for financial support.

Estudio DRIFT-MS *in situ* de la transformación fotocatalítica en fase gas de mezclas etanol/H₂O sobre catalizadores Pt-Ga/TiO₂

Alberto C. Sola,^{a,b} Narcís Homs,^{a,b} Pilar Ramírez de la Piscina^{a,*}

^a Departament de Química Inorgànica i Orgànica, Secció Química Inorgànica, Institut de Nanociència i Nanotecnologia (IN2UB) Universitat de Barcelona

^b Institut de Recerca en Energia de Catalunya (IREC), Barcelona

* pilar.piscina@qi.ub.es

1. Introducción

La introducción de dopantes en sistemas basados en Pt/TiO₂ puede afectar a su comportamiento fotocatalítico. Recientemente hemos mostrado un efecto promotor del Ga en catalizadores Pt/TiO₂ utilizados en la fotoproducción de hidrógeno a partir de disoluciones acuosas de etanol.¹ En este trabajo, con el objetivo de profundizar en las diferencias en el comportamiento fotocatalítico debidas a la presencia de Ga, hemos realizado un estudio DRIFT-MS *in situ* de la transformación fotocatalítica de mezclas etanol/H₂O en fase gas sobre catalizadores Pt-Ga/TiO₂ y Pt/TiO₂.

2. Experimental

Los estudios de reformado fotocatalítico *in situ* se llevaron a cabo en un espectrofotómetro FTIR Bruker Vertex 70 en modo DRIFT equipado con una cámara de reacción Harrick Scientific HVC-DRP-4, acoplado a un espectrómetro de masas ThermoStar GSD320T1. La iluminación se llevó a cabo a través de una de las ventanas de SiO₂ de la cámara de reacción con una lámpara Hamamatsu LightningCure ($\lambda=365$ nm y 20 mW·cm⁻²). La lámpara se situó a 1,9 cm de la ventana de la cámara de reacción con un ángulo de incidencia de 30 °. Previamente a los experimentos fotocatalíticos las muestras se trataron a 150 °C bajo He durante 30 min en la cámara de reacción. Posteriormente, se introdujo a temperatura ambiente una corriente de He saturada de vapor etanol/agua (9,6/1 (mol/mol) etanol/agua). Tras la adsorción, se registró el espectro DRIFT inicial y seguidamente bajo flujo de He los correspondientes bajo condiciones de irradiación con el tiempo. Por espectrometría de masas se analizaron en continuo los fragmentos m/z correspondientes a CH₃CH₂OH, CH₃CHO, CH₃COOH, CH₄, CO₂, CO y H₂.

3. Resultados y discusión

El estudio DRIFT-MS se ha llevado a cabo con dos catalizadores, Pt/TiO₂ y Pt-Ga/TiO₂, que tienen características estructurales y morfológicas similares y con una dispersión de Pt determinada por quimisorción de CO de 70 y 75 %, respectivamente. Tras la adsorción inicial de etanol, para ambos catalizadores se observan en la región 1900-1000 cm⁻¹ bandas propias de etanol adsorbido y de especies etóxido sobre la superficie. Al iluminar, para Pt/TiO₂ se observa la formación de bandas a 1691 cm⁻¹ (asociada a $\nu(\text{CO})$ de especies acetilo) y entre 1565-1535 cm⁻¹ y 1478-1343 cm⁻¹ ($\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ y $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ respectivamente, de acetatos y formiatos); estas bandas crecen en intensidad hasta los 100 min de iluminación. Simultáneamente, aparecen bandas que se asocian a CO sobre especies PtO_x y especies CO coordinadas tipo puente sobre Pt (Figura 1A). A medida que transcurre el tiempo de iluminación desaparece la banda asociada

a la presencia de PtO_x y se forma una banda ancha y asimétrica con máximo a 2080 cm^{-1} y que se extiende por debajo de 1900 cm^{-1} , relacionada con CO adsorbido en forma lineal y puente sobre átomos de Pt^0 en distintas localizaciones. Los espectros de masas registrados durante la iluminación para el catalizador Pt/TiO_2 indicaron la producción de hidrógeno y pequeñas cantidades de metano. Para el catalizador $\text{Pt-Ga}/\text{TiO}_2$, bajo iluminación, desaparecen las bandas características de la presencia de etanol adsorbido y de especies etóxido, y se forman bandas a 1654 cm^{-1} y entre $1565\text{-}1535\text{ cm}^{-1}$ y $1478\text{-}1343\text{ cm}^{-1}$. Sin embargo, en este caso, la intensidad de las bandas disminuye progresivamente con el tiempo de irradiación a partir de los 9 min. El análisis de los espectros de masas registrados durante la iluminación del catalizador $\text{Pt-Ga}/\text{TiO}_2$ mostró la formación de H_2 y otros fragmentos asociados a CH_3CHO , CH_3COOH , CH_4 , CO_2 y CO . A medida que transcurre el tiempo de iluminación se puede observar la formación de una banda ancha centrada a 2036 cm^{-1} debida a CO coordinado de forma lineal sobre centros de Pt.

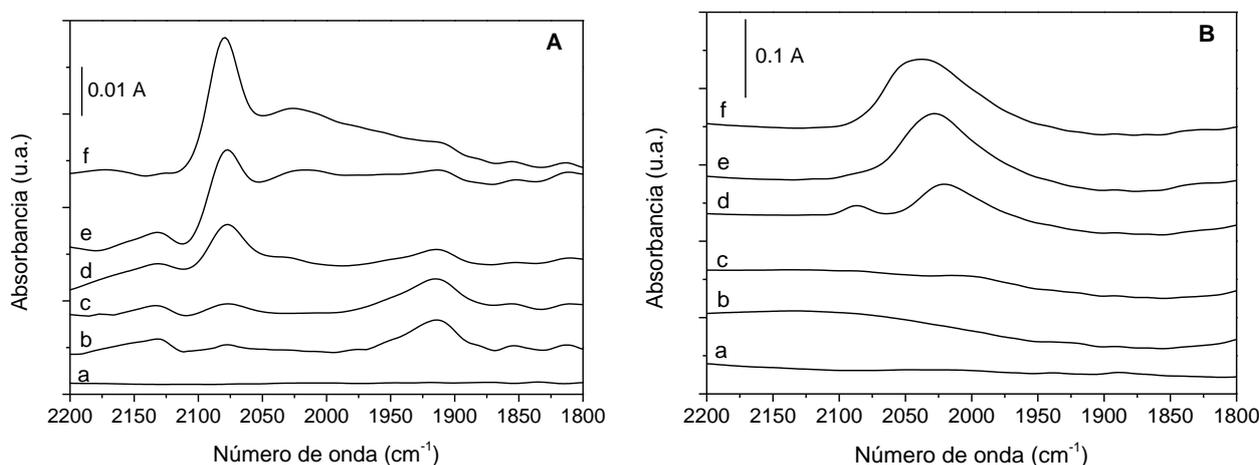


Figura 1. Espectros DRIFT en la región $2200\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ para Pt/TiO_2 (A) y $\text{Pt-Ga}/\text{TiO}_2$ (B). a) muestra tras tratamiento de limpieza; b) EtOH adsorbido inicial; c), d), e) y f) correspondientes a 1 min, 18 min en A y 3 min en B, 30 min y 50 min de iluminación bajo corriente de He, respectivamente.

4. Conclusiones

Los estudios de DRIFTS-MS *in situ* realizados en este trabajo ponen de manifiesto diferencias en la transformación fotocatalítica de mezclas etanol/ H_2O en fase gas sobre catalizadores Pt/TiO_2 y $\text{Pt-Ga}/\text{TiO}_2$. El catalizador $\text{Pt-Ga}/\text{TiO}_2$ transforma de una forma más efectiva bajo iluminación las especies superficiales formadas tras la adsorción, produciendo además de H_2 , CH_3CHO , CH_3COOH , CH_4 , CO_2 y CO . Este hecho podría estar relacionado con la mayor estabilidad presentada por $\text{Pt-Ga}/\text{TiO}_2$ cuando se lleva a cabo la reacción en fase líquida. Las bandas $\nu(\text{CO})$ debidas a CO coordinado sobre Pt que se formaron durante la iluminación también pusieron de manifiesto diferencias en las características de la fase de Pt en el catalizador que se relacionan con la presencia de Ga.

Referencias

1. A.C. Sola, M. Broch Gösser, P. Ramirez de la Piscina, N. Homs, *Catal. Today* (2017) (en prensa)

Nuevos avances en la producción de combustibles solares por fotosíntesis artificial

Patricia Reñones, Fernando Fresno, Laura Collado, Marta Liras, Alba García-Sánchez, Carmen G.

López-Calixto, Elena Alfonso, Mariam Barawi, Raúl Pérez-Ruiz, Ignacio J. Villar-García, Víctor A. de la Peña O'Shea*

^a Unidad de Procesos Fotoactivados. Instituto IMDEA Energía, Avda. Ramón de la Sagra 3, Parque Tecnológico de Móstoles, 28935 Móstoles (Madrid).

*Autor principal: victor.delapenya@imdea.org

Uno de los procesos de valorización de mayor interés desde el punto de vista del impacto medioambiental es el de la fotosíntesis artificial, que supone no sólo un camino para la reducción y reutilización de las emisiones de CO₂, sino también una forma de almacenamiento de la energía solar mediante la obtención de los llamados combustibles solares. Este proceso supone un reto tecnológico debido a su complejidad y a la estabilidad de la molécula de CO₂. Aunque hay avances en este campo, sigue siendo necesario desarrollar nuevos sistemas catalíticos con mayor actividad y dar respuestas a aspectos fundamentales relacionados con el mecanismo de reacción [1].

En estos procesos, el fotocatalizador juega un papel fundamental ya que desempeña varias funciones clave, tales como la absorción de la luz y la generación de pares electrón-hueco, permitiendo la separación y la migración de las cargas generadas a los centros activos superficiales, donde tienen lugar las reacciones de activación y conversión. La fotorreducción de CO₂ es una reacción muy compleja que implica el acoplamiento de varios procesos multielectrónicos que tienen lugar en escalas de tiempo diferentes y dan lugar fundamentalmente a la formación de moléculas con un átomo de carbono y con diferente grado de reducción, que van desde el ácido fórmico hasta el metano. Teniendo en cuenta la alta estabilidad de la molécula de CO₂, así como la complejidad de la reacción es necesario abordar el problema desde diversos puntos de vista: materiales, mecanismos de reacción y reactores, así como de diferentes escalas de trabajo. El presente trabajo muestra los avances más recientes realizados en nuestro grupo en los procesos de fotorreducción de CO₂.

Inicialmente, el desarrollo de los procesos de fotorreducción de CO₂ se centró en el uso de sistemas catalíticos homogéneos basados en diferentes complejos metálicos debido a su elevada eficiencia cuántica. Sin embargo, desde que a finales de los 70 se empezaron a utilizar semiconductores inorgánicos como fotocatalizadores, la mayoría de los trabajos publicados son con este tipo de materiales, siendo el TiO₂ el más utilizado. Sin embargo, su relativamente alta tasa de recombinación de pares electrón-hueco limita la eficiencia de estos semiconductores en reacciones de producción de combustibles solares. Por lo tanto, es necesario avanzar en la modificación de estos sistemas para incrementar los rendimientos y sobre todo con el fin de tener un mayor control en la selectividad a los productos deseados.

En este sentido, en el grupo se han desarrollado diferentes alternativas que permiten incrementar la cantidad de luz aprovechada y controlar los procesos multielectrónicos que tiene lugar a continuación. Entre estas estrategias destacan: 1) el dopaje con elementos metálicos y no metálicos; 2) El uso de sensibilizadores; 3) El uso estrategias de ingeniería de band-gap para tener un control de las bandas de conducción y valencia para adecuarlas a la reacción deseada [2]; 4) el uso de co-catalizadores de tipo óxido

y/o metal [3]; y más recientemente los materiales híbridos, como pueden ser 5) las heterouniones de semiconductores órgano-inorgánicas o 6) los polímeros de coordinación como los MOFs o los COVs.

La reducción fotocatalítica de CO₂ aún presente numerosas incertidumbres en cuanto al mecanismo de reacción, las etapas y las especies activas involucradas en el proceso, siendo necesario profundizar a diferentes niveles en el entendimiento de los procesos estructurales, superficiales y opto-electrónicas que influyen en el mecanismo fotorreducción de CO₂ de una manera global. Por ello, es necesario el conocimiento básico de las propiedades físicas y químicas de los catalizadores junto con la monitorización simultánea de su actividad en reacción, permitiendo entender la relación entre la estructura, la optoelectrónica y la reactividad de estos sistemas.

Con el fin de profundizar en el estudio de los mecanismos de reacción se han usado de diversas técnicas de caracterización textural, estructural, morfológica, superficial y optoelectrónica tanto de estados fundamentales como excitados. En este sentido, se han llevado a cabo medidas por medio de espectroscopias de transitorios y de técnicas operando (DRIFT, Raman o XPS de alta presión) que permiten determinar las sinergias entre los procesos electrónicos y catalíticos. Además, estos trabajos se han completado con estudios de química computacional, que son imprescindibles para el entendimiento de los mecanismos de reacción y de desactivación de estos materiales.

El diseño del fotorreactor y del escalado de los materiales es también de vital importancia, sobre todo en el caso en el que las reacciones se lleven a cabo utilizando luz solar directa. Se han desarrollado diferentes opciones para el escalado de los materiales con tecnologías que permiten su escalado a grandes extensiones [4]. Por otra parte, es necesario el uso de receptores solares que permitan una buena transmisión de la luz y una distribución uniforme de la energía, permitiendo maximizar el aprovechamiento de luz solar considerando diferentes retos técnicos y de coste que permitan el escalado del proceso.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida por parte del Ministerio de Economía, Industria y Competitividad a través de los proyectos CTQ2014-51487-ERC, ENE2014-55071-JIN y ENE2016-79608-C2-1-R, de la Comunidad de Madrid mediante el programa MAD2D (S2013/MIT-3007) y de la Comisión Europea a través de la *Consolidator Grant* HyMAP (V.A.P.O., *grant agreement* N° 648319, <http://www.hymap.eu>).

Referencias

1. V. A. de la Peña O'Shea, D. P. Serrano, J. M. Coronado, "Current challenges of CO₂ photocatalytic reduction over semiconductors using sunlight", in *From Molecules to Materials—Pathway to Artificial Photosynthesis*, Ed. E. Rozhkova, K. Ariga (Eds.), Springer, London (2015).
2. F. Fresno, P. Jana, P. Reñones, J. M. Coronado, D. P. Serrano and V. A. de la Peña O'Shea *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2017,16, 17-.
3. L. Collado, A. Reynal, J.M. Coronado, D.P. Serrano, J.R. Durrant, V.A. de la Peña O'Shea, *Appl. Catal. B: Environ.* 178 (2015) 177.
4. P. Reñones, A. Moya, F. Fresno, L. Collado, J. J. Vilatela, V. A. de la Peña O'Shea, *J. CO₂ Util.* 15 (2016) 24.

Aplicación de pinturas autolimpiantes basadas en mezclas semiconductor/material de carbono a la fotodegradación de contaminantes ambientales

Raquel García-González^{a,*}, María C. Fernández de Córdoba^b, Conchi O. Ania^b

^a Instituto Nacional del Carbón (INCAR-CSIC) 33011 Oviedo, España

^b CEMHTI UPR 3079, CNRS, Univ. Orléans, 45071 Orléans, Francia

*garcia.raquel@incar.csic.es

1. Introducción

Controlar la calidad del aire interior representa uno de los aspectos más importantes hoy en día puesto que permite evitar problemas de salud derivados de la mala calidad del mismo. Desde su aparición, las pinturas autolimpiantes con actividad fotocatalítica representan una alternativa interesante para la eliminación de contaminantes presentes en el ambiente a través de su degradación completa para obtener productos inocuos¹⁻³. En este contexto, el objetivo de este trabajo es estudiar la incorporación de materiales de carbono de diversa naturaleza en la formulación de pinturas autolimpiantes basadas en semiconductores (e.g., Bi_2WO_6 y TiO_2) para explorar su actividad fotocatalítica bajo luz solar simulada en la degradación de contaminantes ambientales.

2. Experimental

En la preparación de las pinturas fotocatalíticas semiconductor/carbono fueron utilizados tres aditivos de carbono de diferente naturaleza: i) un material de carbono nanoporoso de elevada área superficial y carácter hidrofóbico obtenido por activación física en una corriente de CO_2 ; ii) nanotubos de carbono de diversa funcionalización y iii) hidrochar de baja porosidad y carácter hidrofílico obtenido por carbonización hidrotérmica de polisacáridos. Como semiconductores se escogieron Bi_2WO_6 y TiO_2 comercial. Las pinturas autolimpiantes se prepararon por mezcla física de los componentes y se depositaron en soportes de vidrio de 1.5 x 1.5 cm previamente recubiertos con una capa de cemento Portland para simular condiciones ambientales. Las mezclas semiconductor/carbono se dispersaron en agua destilada mediante *spin-coating*, y se sometieron a un secado a 200 °C en atmósfera inerte para fijar la película en el soporte. La caracterización de las películas depositadas se llevó a cabo empleando diversas técnicas como adsorción de gases, espectroscopía de reflectancia difusa, difracción de rayos X, SEM, etc.

La actividad fotocatalítica de las pinturas fue evaluada a través de la degradación de un colorante (rodamina B) utilizando luz solar simulada procedente de una lámpara de xenón verticalmente suspendida sobre las películas. Las películas fueron impregnadas con una disolución del colorante de concentración conocida por el método de humedad incipiente, e iluminadas durante diferentes tiempos. Finalmente, la cinética de degradación del colorante fue determinada por espectrofotometría vis-UV de reflectancia difusa. Todos los experimentos se realizaron por duplicado y se presentan los valores medios.

3. Resultados y discusión

En la Figura 1 se muestran a modo de ejemplo los espectros de reflectancia difusa obtenidos tras la iluminación de la pintura a base de TiO_2 previamente impregnada con el colorante. Se puede observar

como la señal correspondiente al colorante decrece gradualmente a medida que aumenta el tiempo de iluminación, obteniéndose la desaparición completa tras 14 h de iluminación. Los resultados obtenidos con las pinturas mixtas semiconductor/carbono mostraron una cinética de degradación más rápida del colorante en presencia de un 2 % peso de aditivo de carbono. El efecto es mucho más pronunciado en las pinturas de base Bi_2WO_6 , en comparación con el TiO_2 en las condiciones de luz empleadas. Además se observó que la actividad fotocatalítica depende de las características fisicoquímicas del aditivo de carbono.

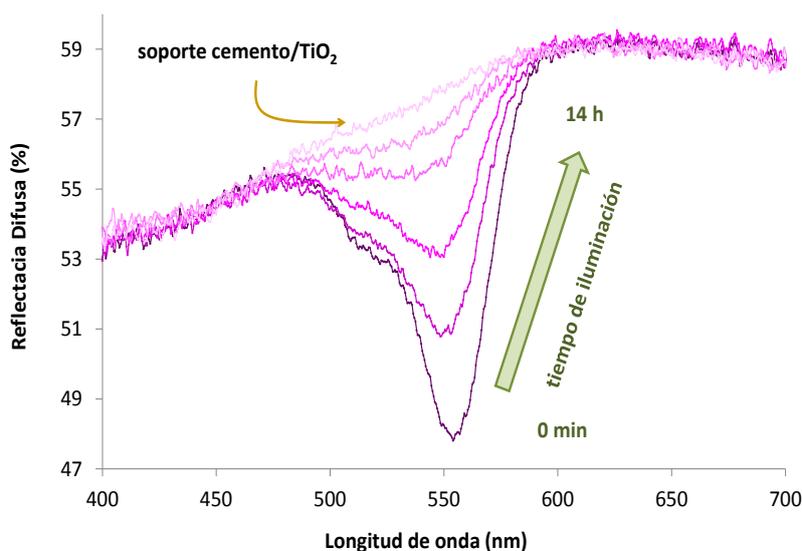


Figura 1. Evolución de los espectros de reflectancia difusa de la pintura a base de TiO_2 impregnada con rodamina B tras varios periodos de iluminación.

4. Conclusiones

El estudio de la incorporación de bajas cantidades de materiales de carbono (*i.e.*, 2 % peso) como aditivos de semiconductores en pinturas autolimpiantes ha demostrado que este tipo de materiales puede ser utilizado para mejorar la capacidad de degradación de las pinturas, en términos de velocidad de degradación de rodamina B y de sus intermedios de reacción. Este efecto es mucho más acusado en semiconductores con baja actividad bajo luz solar (*i.e.*, Bi_2WO_6) y también se ve fuertemente influenciado por las características del aditivo de carbono. Además se observó que la actividad fotocatalítica depende de las características fisicoquímicas del aditivo de carbono, estando la degradación más favorecida para los aditivos de naturaleza básica.

Agradecimientos

COA agradece a la Unión Europea la financiación recibida a través del programa ERC-Consolidator Grant (ERC-CoG 648161, PHOROSOL).

Referencias

1. K.-C. Cho, K.-C. Hwang, T. Sano, K. Takeuchi, S. Matsuzawa, J. Photochem Photobiol. 161 (2004) 155-161.
2. M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O'Sheaf, M.H. Entezari, D.D. Dionysiou, Appl. Catal. B, 125 (2012) 331-349.
3. M.J. Hanus, A.T. Harris, Prog. Mater. Sci. 58 (2013) 1056-1102.

Spinel oxides $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ as catalysts in the total oxidation of ethanol

Y. Hammiche-Bellal^a, N. Zouaoui-Mahzoul^b, I. Lounas^c, Amel Benadda^a, R. Berrabaa^a, A. Auroux^d, Laaldja Meddour-Boukhobza^{a*}, Amar Djadoun^e

^aLaboratoire des Matériaux Catalytiques et Catalyse en Chimie Organique, Faculté de Chimie, USTHB, BP32 El Alia, Bab Ezzouar, 16111, Alger, Algérie

^bLaboratoire Gestion des Risques et Environnement (LGRE, EA2334), Institut de Recherche Jean-Baptiste Donnet, Université de Haute-Alsace, 3bis rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse Cedex, France

^cLaboratoire de Chimie du Gaz Naturel, Faculté de Chimie, USTHB, BP32 El Alia, Bab Ezzouar, 16111, Alger, Algérie

^dUniversité Lyon 1, CNRS, UMR 5256, IRCELYON, Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, 2 Avenue Albert Einstein, F-69626 Villeurbanne, France

^eLaboratoire de Géophysique, FSTGAT, USTHB, BP32 El Alia Bab Ezzouar 16111, Alger, Algérie

*Corresponding author: boukhobza_meddour@yahoo.fr

1. Introduction

Ethanol is a model molecule of VOCs, which presents a major risk by ingestion or inhalation. Its release into the atmosphere is linked to the emission of ethanol vapors used as solvent and its strong presence in gasoline. The destruction of ethanol via catalytic combustion using transition metal oxides is interesting [1-2]; they are a good alternative to expensive noble metals [3]. In the present work, the catalytic activity of spinel oxides $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ ($x=1,2,3$), as bulk and supported solids on SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and MgO , is evaluated in the ethanol combustion reaction.

2. Experimental

Co^{2+} and Fe^{3+} ions are precipitated in aqueous solution via hydroxide ions HO^- . The recovered paste is dried, calcined at 500 °C and ground. The $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ bulk samples thus obtained are denoted CP- Co_x ($x = 1,2,3$). The impregnation method was employed to synthesize the supported catalysts with 10 wt. % $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ phase. The resulting powders are calcined at 500 °C and designed by the notations IMP- Co_x -S ($x = 1,2,3$), S is the support. The prepared samples are characterized by DRX, BET/BJH and TPR techniques.

3. Results and discussion

As revealed in Figure 1a, mixed oxides exhibit better catalytic activity than single oxide and cobalt ferrite CoFe_2O_4 is the most reactive. A total conversion is achieved at relatively low temperatures with negligible yields of partial oxidation products as shown in Figure 2a. For the supported catalysts, Figures 1b and 2b illustrate that cobalt ferrite impregnated on silicon oxide appears to be the best alternative to compromise between greater conversion of ethanol and lower yields of partial oxidation products.

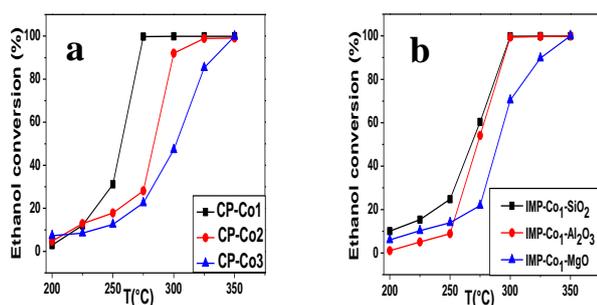


Figure 1. Ethanol conversion as function of reaction temperature over (a) bulk and (b) supported catalysts.

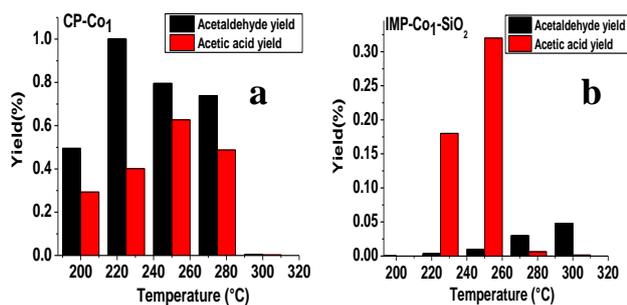


Figure 2. Variation in yield of partial oxidation products over (a) CP- Co_1 and (b) IMP- Co_1 - SiO_2 catalysts.

The X-ray diffractograms represented in Figures 3 confirmed that spinel phases are present in all the samples. Textural data, reported in Table 1, show an important increase in the specific surface area compared to bulk catalysts, The values increase from 42.7-62.2 to 152-172 m²/g.

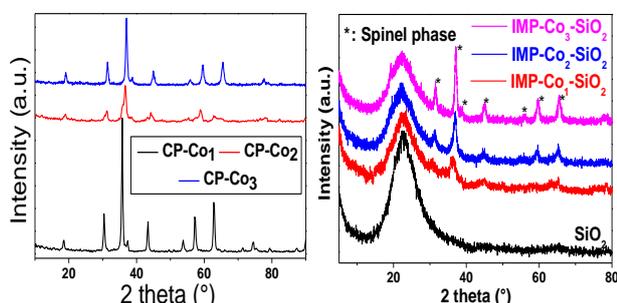


Figure 3. XRD diffractograms of bulk and supported catalysts.

Tableau 1. Structural and textural data of the catalysts.

Solid (nm)	Crystallite size (m ² /g)	SBET (cm ³ /g)	Vpores (nm)	Dpores
SiO ₂	–	211	–	–
CP-Co1	8.5	62.2	0.21	13.44
CP-Co2	8.7	60.08	0.19	23.26
CP-Co3	9.5	42.7	0.22	18.46
IMP-Co1-SiO ₂	–	172	0.23	5.48
IMP-Co2-SiO ₂	13.75	163	0.22	5.46
IMP-Co3-SiO ₂	9.94	152	0.22	5.78

The TPR profiles displayed in Figure 4 show the following reduction sequences in increasing order of temperature: Co³⁺ → Co²⁺, Co²⁺ → Co, Fe³⁺ → Fe²⁺, Fe²⁺ → Fe. One can observe a clear shift of the reduction curves for supported catalysts as compared to the bulk ones. The peaks maxima of H₂ consumption for the mixed oxides were shifted to higher temperatures compared to the cobalt oxide reduction peaks. The peaks of the supported materials are much broader than the bulk ones, which confirm the existence of a wide particle size distribution.

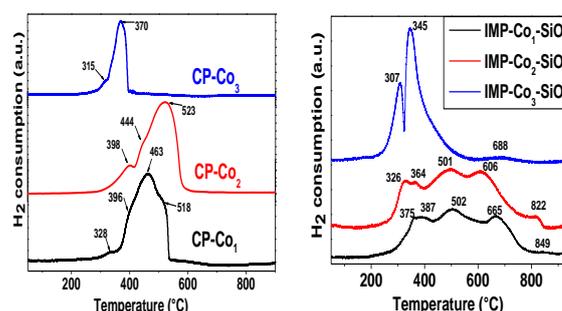


Figure 4. TPR profiles of bulk and supported catalysts.

The less reactive bulk catalyst CP-Co₃ exhibited also the lowest surface area in comparison with the analogues mixed oxides. The reduction of CP-Co₂ sample occurs at higher temperatures than CP-Co₁ in agreement with its lower reactivity. A good relationship is noted between the reduction temperature of the Co²⁺ species and the reactivity; the more easily they are reduced the more active is the solid in the ethanol combustion. A reversal reactivity order is observed between the supported iron cobaltite and the cobalt ferrite, compared with bulk catalysts. But as the reducibility is also inverted as shown by TPR analysis, the correlation reducibility-catalytic activity is maintained. Moreover and unlike the bulk catalysts, the reactivity of IMP-Co₃ is very close to that of IMP-Co₃-SiO₂, this improvement is certainly related to a similar dispersion of the active species on the support. So, the reactivity of a single oxide can be comparable to that of a mixed oxide when they are both dispersed on a support.

4. Conclusions

The catalytic performance in the ethanol combustion of spinel oxides Co_xFe_(3-x)O₄ (x=1,2,3) was investigated. The catalytic activity was attributed to the Co²⁺ species. The partial oxidation products, namely acetaldehyde and acetic acid, are formed in lower amounts on the supported catalysts, indicating that supported catalysts orient further the reaction towards the total oxidation reaction.

References

- [1] N. Rezlescu, E. Rezlescu, P.D. Popa, E. Popovici, C. Doroftei, M. Ignat, Mater. Chem. Phys. 137 (2013) 922.
- [2] Y. Hammiche-Bellal, A. Djadoun, L. Meddour Boukhobza, A. Benadda, A. Auroux, M.H. Berger, F. Mernache, Mater. Chem. Phys. 177 (2016) 384.
- [3] D. M. Fernandes, C. F. Scofield, A. A. Neto, M.J.B. Cardoso, F. M. Zanon Zotina, Chem. Eng. J. 160 (2010) 85.

Conversión electrocatalítica de CO₂ en productos de valor añadido sobre electrodos de cobre

Juan Carlos Serrano-Ruiz*^a, **N. Gutiérrez-Guerra**^b, **J. A. González**^c, **A. de Lucas-Consuegra**^b

^a Departamento de Ingeniería, Universidad Loyola Andalucía, Energía Solar, 1. Edifs. E, F y G, 41014, Sevilla, España

^b Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas, Universidad de Castilla-La Mancha, 13071 Ciudad Real, España

^c Instituto Regional de Investigación Científica Aplicada (IRICA), Departamento de Física Aplicada, Universidad de Castilla-La Mancha, 13071 Ciudad Real, España

*Autor principal: Antonio.LConsuegra@uclm.es

1. Introducción

El dióxido de carbono (CO₂) es uno de los principales gases de efecto invernadero. La concentración de CO₂ en la atmósfera se ha disparado en el último siglo a consecuencia de la actividad industrial, generando un aumento en la temperatura media del planeta. Por tanto, se necesitan estrategias eficientes que permitan reducir la concentración de CO₂ en la atmósfera. De entre todas las estrategias disponibles en la actualidad, la valorización electroquímica de CO₂ es una de las más prometedoras ya que permite transformar este gas en productos de alto valor y en condiciones suaves de presión y temperatura (al contrario que la reducción catalítica) usando potencialmente electricidad renovable [1]. Aquí describimos la electroreducción de CO₂ en fase gas para generar productos orgánicos de interés como metanol y acetaldehído. Para llevar a cabo esta reacción, utilizamos un reactor compuesto por un cátodo de cobre y el ánodo de IrO₂ separados por una membrana conductora de protones Sterion (Figura 1). Los protones necesarios para llevar a cabo la electroreducción se generan in situ en el ánodo vía electrólisis de agua y son transportados hacia el cátodo a través de la membrana.

2. Experimental

Los experimentos de electroreducción catalítica de CO₂ se llevaron a cabo en un reactor continuo a presión atmosférica y a varias temperaturas (70 y 90 °C) e intensidades de corriente (-10, -20 y -30 mA).[2]. Como cátodo, se utilizaron dos catalizadores de Cu preparados mediante deposición por sputtering (Cu y Cu/C). Estos catalizadores se caracterizaron mediante difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido (SEM) para determinar las fases cristalinas presentes y la microestructura de los materiales, respectivamente.

3. Resultados y discusión

La caracterización mediante XRD reveló la presencia de una fase cristalina cúbica centrada en las caras de Cu metálico para los catalizadores Cu y Cu/C, con un tamaño medio de partícula de 16 y 8 nm, respectivamente. De acuerdo con los resultados de SEM, la deposición de Cu vía sputtering permitió generar capas de Cu metálico delgadas, homogéneas y continuas manteniendo la microestructura del soporte. Los resultados de electroreducción de CO₂ de los dos sistemas de electrodos en estudio (Cu/Sterion/IrO₂ y Cu-C/Sterion/IrO₂) se muestran en la Figura 2. Los experimentos se llevaron a cabo a 90 °C y a tres intensidades distintas (-10, -20 y -30 mA). Como era esperable, un aumento en la intensidad incrementó la conversión de CO₂. El sistema

Cu/Sterion/IrO₂ generó principalmente metanol durante la electroreducción de CO₂, independientemente de la intensidad usada, con selectividades hacia este producto superiores al 90%. Esta selectividad hacia metanol se incrementó con la temperatura de reacción. En el caso del sistema Cu-C/Sterion/IrO₂, el principal producto fue el acetaldehído, con cantidades menores de metano que se incrementaron con la temperatura.

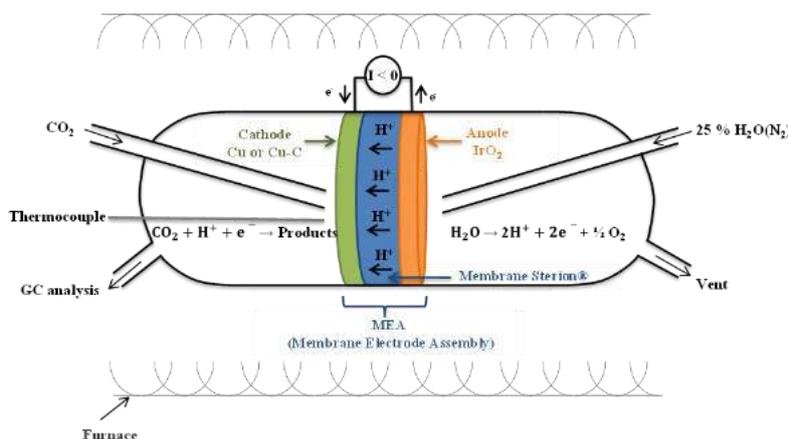


Figura 1. Esquema del reactor usado para la electroreducción de CO₂.

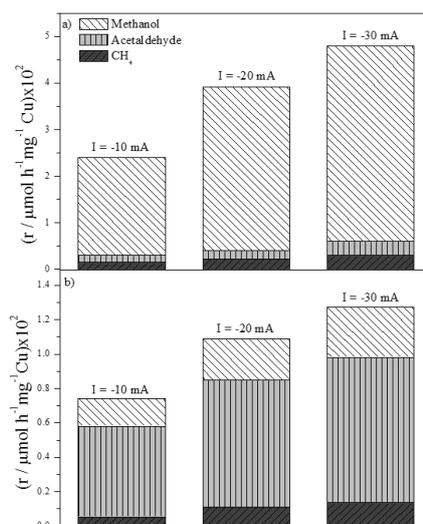


Figura 2. Electroreducción de CO₂ sobre: a) Cu/Sterion/IrO₂ y b) Cu-C/Sterion/IrO₂.

4. Conclusiones

Se llevó a cabo la electroreducción catalítica de CO₂ a presión atmosférica y temperaturas de 70-90 °C sobre dos catalizadores de Cu preparados mediante deposición por sputtering. Este montaje permitió transformar CO₂ en productos orgánicos de interés (metanol y acetaldehído) con selectividades elevadas dependiendo del catalizador de Cu usado.

Referencias

1. C. Genovese, C. Ampelli, S. Perathoner, G. Centi, *Journal of Energy Chemistry*, 22 (2013) 202-213.
2. N. Gutiérrez-Guerra, L. Moreno-López, J.C. Serrano-Ruiz, J.L. Valverde, A. de Lucas-Consuegra, *Appl. Catal., B* 188 (2016) 272-282.

ÍNDICE DE AUTORES

AUTHOR INDEX

A							
Abdelwahab, A.	FO4			Arias, P.L.		P49	
Abelló, S.	O82			Aribi, K.		P30	
Agamez-Pertuza, Y.	P69			Arreola-Sánchez, R.		P95	
Agirrezabal-Telleria, I.	O84			Arribas, M.A.	O92		P115
Agostini, G.	P78			Asedegbega-Nieto, E.	P62		P63
Aguayo, A.T.	P46	P114		Assabumrungrat, S.	P111		
	P117			Ateka, A.	P46		P114
					P117		
Aguilera, I.	O49			Auroux, A.	P159		
Agúndez, J.	O24			Ávila, P.	P87		
Ahrouch, M.	O80			Ayala-Espina, J.	P135		
Albaladalejo-Fuentes, V.	O74	O78		Ayastuy, J.L.	O14	O16	
	P102				O31		
Albarrán-Velo, J.	P92			Aykan, N.	P88		
Albonetti, S.	O57			Azar, F.Z.	P27		
Alcalde-Santiago, V.	O73			Azuara, M.	P60		
Aldridge, C.	P102						
Alemán, B.	O21			B			
Aleman, L.J.	O30	O59		Babayev, E.		P88	
	O75	P24		Bachiller-Baeza, B.		FO8	P63
	P98					P93	
Alfonso, E.	P157			Bachir, R.		O22	
Alonso, E.	O46			Bahamonde, A.		P136	
Alonso-Buenaposada, I.D.	O37	P79		Bailón-García, E.		O63	P140
Alt, M.	P105					P148	
Alvarado, S.	P86			Baldeón, I.		O89	
Álvarez, A.	P131			Baldus, M.		O20	
Álvarez, M.G.	O48			Ballesteros, A.O.		O39	
Álvarez, P.	P143	P144		Ballesteros-Plata, D.		O69	P10
Álvarez, S.	P31			Bansode, A.		O66	
Álvarez-Montero, A.	P2	P127		Bañares, M.A.		P87	
Amaro-Gahete, J.	P68	P70		Barawi, M.		P152	P157
	P71	P90		Barbosa, A.L.		P29	
	P91	P151		Barger, P.		O90	
Amghouz, Z.	P137			Barrio, V.L.		O9	P45
Amorós-Pérez, A.	P155			Barroso-Bogeat, A.		O6	P65
Andreu, T.	P149			Bautista, F.M.		O60	P3
Anguita, P.	O76					P4	P17
Ania, C.O.	P135	P154				P22	P23
	P158					P118	P119
Aramburu, B.	P129			Bedia, J.		P51	P52
Arandes, J.M.	O88	P126				P127	
Arandia, A.	P25	P129		Bedrane, S.		O22	
Aranzábal, A.	P104			Belda-Alcázar, V.		O29	
Arcelus-Arrillaga, P.	O9			Beller, M.		PL1	
Arencibia, A.	O64			Belmonte, M.		O62	
Arenillas, A.	O37	P16		Belver, C.		P51	P52
	P79					P84	
Arias, K.S.	O81			Benadda, A.		P159	

Beneroso, D.	P16		Calcerrada, A.B.	P145	
Benito, A.M.	O54		Calero, J.	P3	P4
Benomar, S.	P74		Calleja, G.	O7	
Benrabba, R.	P159		Calles, J.A.	P26	
Bereciartua, P.J.	P59		Calvino-Gámez, J.J.	O6	P65
Berenguer, A.	O72			P86	
Berenguer, J.R.	O51	P72	Cambra, J.F.	O9	P45
Berenguer-Murcia, A.	O87	O91	Camino-Manjarrés, M.	P1	P53
	P128		Campos-Martín, J.M.	P12	
Bermejo, M.D.	P130		Canal-Rodríguez, M.	P16	
Bermúdez, J.M.	O9		Cano-Casanova, L.	P155	
Bertella, F.	O1		Cañavera, S.	O44	
Bezkrivnyi, O.S.	O23		Carcerller, J.M.	P106	
Bilbao, J.	O88	P25	Carrasco-Marín, F.	O63	FO4
	P46	P114		P140	P148
	P117	P126	Carrazón, S.R.G.	P1	P53
	P129		Carrero, A.	P26	
Bimbela, F.	O35	P47	Casas, J.A.	O61	O62
	P131			P96	P136
Bizkarra, K.	O9		Castelo-Quibén, J.	FO4	
Blanco-Bonilla, F.	P118		Castillejos-López, E.	P63	P93
Blanco-Delgado, C.	P61		Castillo, R.	P80	
Blanco-Montilla, G.	O6	P65	Castoldi, L.	O77	P83
Blasco, J.	P144		Cauqui, M.A.	P7	P21
Blasco, T.	FO1	P59		P86	
	P74	P78	Cavalcante Jr., C.L.	P76	
	P94		Cavani, F.	O57	
Bobadilla, L.F.	P44		Cazaña, F.	O71	P37
Bogdanchikova, N.	O85			P50	P60
Boronat, M.	O2		Cazorla-Amorós, D.	O87	O91
Botas, J.A.	O11	P19		P128	
Boukha, Z.	O15		Cecilia, J.A.	O32	O67
Boutonnet, M.	O68			P15	P76
Bratovic, A.	P148		Cejka, J.	O72	
Braos-García, P.	P10		Cendrero-Bravo, A.J.	P2	
Bringué, R.	O44	P108	Centeno, M.A.	O27	O71
Briones, D.	O7			FO7	P44
Briones, L.	P19			P57	P67
Bruijnincx, P.C.A.	O20			P69	P81
Bueno, A.C.	P87			P131	
Bueno-Alejo, C.	O53		Cerdá-Moreno, C.	O65	
Bueno-López, A.	O5	O73	Cerrillo, J.L.	P105	
	P39	P75	Cesteros, Y.	P6	
Burgos, F.	P130		Chávez-Sifontes, M.	P125	
			Chica, A.	O65	
			Chierigato, A.	P74	
			Choukchou-Braham, A.	O22	
			Choya, A.	O79,	FO2
			Cifredo, G.A.	P18	
			Clavero, P.	P147	

C

Fischereder, E.M.	P120		Ghelamallah, M.	P30	
Fité, C.	P48	P108	Gil, A.	P85	
Fonseca, I.M.	P154		Gil, S.	O76	P101
Forró, E.	P138		Gil-Calvo, M.	O15	O79
Frecha, E.	P9	P38		FO2	P7
Freire, C.	P62		Gil-San Millán, R.	O28	
Fresno, F.	O50	O56	Gimbert-Suriñach, C.	P149	
	P149	P152	Giménez, S.	P149	
	P157		Giménez-Mañogil, J.	O77	P83
Fülöpa, F.	P138		Gimeno-Pérez, M.	O39	
			Ginés-Molina, M.J.	P42	
			Giroir-Fendler, A.	O76	P101
			Goberna, C.	P87	
			Godino-Ojer, M.	P121	
			Goma, D.	P21	
			Gómez, L.	P73	
			Gómez-Avilés, A.	P51	52
			Gómez-Sainero, L.M.	P2	P127
			Gómez-Pozuelo, G.	O11	
			Gomis-Berenguer, A.	P154	
			González, J.A.	P160	
			González, J.M.	P18	
			González, V.V.	P47	
			González, Z.	P143	
			González-Alfonso, J.L.	O39	
			González-Barriuso, M.	P61	
			González-Castaño, M.	O27	
			González-Cobos, J.	K1	
			González-Gil, R.	O30	
			González-Marcos, J.A.	O33	
			González-Marcos, M.P.	O31	P104
			González-Martínez, D.	O38	
			González-Martínez, F.	P61	
			González-Mira, J.	P75	
			González-Prior, J.	P85	
			González-Rodal, D.	O40	
			González-Sabín, J.	P123	
			González-Velasco, J.R.	PL2	O15
				O31	O33
				FO5	P97
				P99	P104
			Gonzalo, C.	O62	
			Gorbe, J.	P8	
			Gotor, V.	O38	P92
				P120	
			Gotor-Fernández, V.	O38	P92
			Grabulosa, A.	P147	
			Gracia-Soguero, J.A.	O17	
			Grande, M.	P112	
			Grau-Atienza, A.	O28	P72

G

Gallastegi-Villa, M.	P104				
Gallego, E.M.	O4				
Gallegos, E.	P1	P53			
	P62				
Gandarias, I.	FO9	P49			
Gandía, L.M.	O35	P47			
	P131				
Garcés, D.	P35				
García, H.	O37	P79			
	P149				
García, J.R.	P137	P141			
García-Aguilar, J.	O91	P128			
García-Aranda, M.A.	P149				
García-Bordeje, E.	O54				
García-Bosch, N.	FO8				
García-Cabeza, A.L.	P18				
García-Diéguéz, M.	O75				
García-Fernández, S.	P49				
García-García, A.	O77	P83			
García-García, I.	P45				
García-García, P.	P107				
García-González, R.	P154	P158			
García-Martínez, J.	O8	O28			
	O51	P72			
García-Mateos, F.J.	P64				
García-Minguillán, A.M.	P19				
García-Moncada, N.	O27				
García-Muñoz, P.	P96				
García-Ortiz, A.	O81				
García-Ramos, M.	P120				
García-Sánchez, A.	P152	P157			
García-Sancho, C.	P15	P76			
García-Vargas, J.M.	O76	P101			
Garcilaso, V.	FO7	P131			
Gascon, J.	P5				
Gatica, J.M.	O80	P18			
Gavilà, Ll.	O48				
Gayubo, A.G.	P25	P129			

Larrubia, M.A.	O30	O59	López-Tenllado, F.	O25	
	O75	P24	Lounas, I.	P159	
	P98		Lourenco, V.	P154	
Lasobras, J.	P8		Lozano-Castelló, D.	O5	O73
Latorre, N.	O71	P37		P39	P75
	P50	P60	Lucas-Consuegra, A. de	K1	P142
Lavandera, I.	O38	P92		P145	P146
	P120			P160	
Lavin-López, M.P.	P113		Lucena, R.	O49	
Lee, P-Y.	P153		Luna, C.	P3	P4
Leemans, L.	O39		Luna, D.	O60	P3
Leeuw, N.H.	O36			P4	P17
Legorburu, I.	P54			P22	P23
Leo, P.	O7			P118	P119
Liang, P.	P153		Luna, F.M.T.	P76	
Lietti, L.	O77	P83	Luna-Sanguino, G.	P136	
Lillo-Ródenas, M.A.	O87	P27	Luque, R.	P42	
	P155		Lyu, P.	O70	
Linares, M.	O42				
Linares, N.	O8	O28			
	O51	P72	Macías, M.	P132	
Liras, M.	P152	P157	Maharramov, A.M.	O68	
Lirio, C.	O56		Maireles-Torres, P.	O67	P15
Lisiecki, R.	O23			P42	
Liu, X.	O26		Malato, S.	P149	
Llorca, J.	O35		Maldonado-Hódar, F.J.	O63	FO4
Lolli, A.	O57			P121	P140
López, M.I.	P68	P70		P148	
	P71	P90	Malecka, M.	O23	
	P91		Mallada, R.	O34	O53
López, R.	P31			FO10	P150
López-Aguado, C.	P47		Marbán, G.	O55	
López-Asensio, R.	P15		Marco, J.F.	O69	
López-Barranco, B.	O12		Marín, J.M.	P133	
López-Calixto, C.G.	P157		Marín, P.	P43	
López-Fernández, E.	P145		Marinas, A.	O25	O68
López-Fonseca, R.	PL2	O15		P34	
	O79	FO2	Marinas, J.M.	O25	O68
	P7	P85		P34	
López-Hernández, I.	P78	P94	Márquez-Álvarez, C.	P11	P58
López-Iglesias, M.	P92		Martín, A.	P130	
López-Martín, A.	P100	P124	Martín, L.	O24	
López-Muñoz, M.J.	O64	P58	Martin-Aranda, R.M.	P121	
López-Nieto, J.M.	O32	O58	Martín-Martín, J.A.	P104	
	FO1	P74	Martín-Rodríguez, R.	P61	
López-Olmos, C.	O18		Martínez, A.	O1	O92
López-Pedrajas, S.	O60	P17		P115	
	P22	P23	Martínez, C.	O4	O86
	P118	P119	Martínez, D.	P122	
López-Peinado, A.J.	O40		Martínez, F.	O7	

Martínez, L.M.	P57	P131	Mora, M.	P70	P71
Martínez, M.E.	O4			P90	
Martínez-Arias, A.	O85	P29	Moral, A.	O35	P47
	P30		Morales, G.	O47	P82
Martínez-Franco, R	K2	O4	Morales, M.V.	O18	P62
	O86			P63	
Martínez-Montero, L.	O38		Morales-de la Rosa, S.	P12	
Martínez-Munuera, J.C.	O77	P83	Morales-García, A.	O70	
Martínez-Ortigosa, J.	P78	P94	Morales-Marín, A.	O14	O16
Martínez-Triguero, J.	O17		Morales-Torres, S.	FO4	
Martos, C.	P122		Moreno, I.	O42	O72
Mas, B.	O21		Moreno, J.	P81	
Maser, W.K.	O54		Moreno-Tost, R.	O67	P15
Masoó, A.	O58	P74		P42	
Matarrese, R.	O77	P83	Moretti, E.	O69	
Mayoral, A.	O24	P58	Morís, F.	P123	
Meddour-Boukhobza, L.	P159		Moro, A.	P130	
Medina, F.	O48		Mourelle-Insua, Á.	O38	
Megyesi, R.	P138		Moussa, S.	O92	
Megía, P.J.	P26		Mortier, T.	P151	
Megías-Sayago, C.	O57		Muller, G.	P147	
Melero, J.A.	O47	P82	Múnera, J.	P1	P53
Menéndez, J.Á..	O37	P16	Muñoz, M.	O61	
	P79		Murillo, B.	O41	
Menéndez, M.	O13	P8	Murzin, D. Yu.	PL4	
	P14				
Menéndez, R.	P143	P144			
Mengual-Cuquerell, J.	P94				
Merino, D.	O83		Nachtigall, P.	O70	
Miedziak, P.J.	FO9		Navarro, A.	P47	
Mifsud, M.	P106		Navarro, R.	P119	
Míguez, N.	O39		Navarro-Jaén, S.	P80	P81
Millán, M.	O9		Navío, J.A.	O43	P132
Millán, R.	O2			P133	P134
Miñambres, J.F.	O68		Nieto, J.	P143	
Miranzo, P.	O62		Nieto-Márquez, A.	O46	P130
Molina, C.B.	P84		Nowicka, E.	FO9	
Moliner, M.	K2	O4	Núñez-Pérez, B.	O6	
	O86				
Montané, D.	O82				
Montes, M.	O83	P5	Oar-Arteta, L.	P5	
	P54	P56	Ochoa, E.	P9	
Montes, V.	O25	O68	Ochoa-Hernández, C.	O72	
	P34		Odriozola, J.A.	O27	O57
Montes-Morán, M.A.	O37	P79		FO7	P44
Monzón, A.	O71	P37		P57	P67
	P50	P57		P69	P77
	P60			P80	P81
Mora, F.J.	O61		Oliveira-Jardim, E.	O8	
			Omar, S.	P127	
			Onrubia, J.A.	P99	

Orcajo, G.	O7		Pérez-Mayoral, E.	O40	P121
Ordóñez, S.	O45	P35	Pérez-Miqueo, I.	P54	
	P36	P43	Pérez-Pariente, J.	O24	P112
	P95	P137	Pérez-Ruiz, R.	P157	
	P139	P141	Pérez-Uriarte, P.	P114	P117
Ordóñez-Lozoya, S.	P113		Pergher, S.B.C.	P115	
Osa, A.R. de la	P145	P146	Pesquera-González, C.	P61	
Osendi, M.I.	O62		Pestryakov, A.	O85	
Oulego, P.	P103		Petryn, D.	P27	
			Pieta, I.S.	O30	
	P		Picasso, G.	O89	P116
Pacheco, S.	P112		Pinel, C.	O46	
Paetaisong, S.	P111		Pinilla, J.L.	P9	P38
Pájaro, K.C.	P29	P30	Pinilla-Herrero, I.	P11	
Pakrieva, E.	O85		Pintado-Caña, J.M.	O6	P65
Palomar, J.	P127		Pinzón, M.	P24	
Palomares, A.E.	P78	P94	Pita, M.	O49	
	P105		Pizarro, A.H.	P84	
Palomero-Gimeno, A.E.	O17		Pizarro, P.	O11	O72
Palomino, M.	FO6			P32	
Palomo, J.	P20		Plana-Pallejà, J.	O82	
Palos, R.	O88	P126	Platero, F.	P66	
Paniagua, M.	O47		Plaza, J.	O64	
Parejas, A.	P34		Pliego, G.	P96	
Paris, C.	O4	O86	Plou, F.J.	O39	
Parra, J.B.	P154		Posada-Pérez, S.	O10	
Pascual, L.	O85		Posadillo, A.	P3	P4
Pastor-Blas, M.M.	O29		Prachumsai, W.	P111	
Pastor-Pérez, L.	O29	P40	Prech, J.	O72	
Patiño, Y.	P139		Primus, P.A.	P86	
Paton-Carrero, A.	P113		Przepiorski, J.	O40	
Pedro, Z.M. de	O61		Puig-Gamero, M.	P41	
Peláez, R.	P43		Pulido, N.	O24	
Peña, J.A.	O12	P13			
Peña O`Shea, V.A.	O50	O56	Q		
	P149	P152	Quesada, J.	O45	P95
	P157		Quevedo-Alvaré, M.	P135	
Peñas-Garzon, M.	P51	P52	Quindimil, A.	O33	
Perdigón-Aller, A.	P61		Quintanilla, A.	O62	
Pereda-Ayo, B.	PL2	O33			
	FO5	P97	R		
	P99		Raez, J.M.	O64	
Pereñiguez, R.	O3		Ramírez, A.	FO10	
Pérez, E.	P130		Ramírez, E.	O44	P48
Pérez-Bailac, P.	O85			P108	
Pérez-Cadenas, A.F.	O63	FO4	Ramírez, H.	O34	
	P140	P148	Ramírez, P.J.	O10	
Pérez-Cadenas, M.	FO4		Ramírez-Barria, C.	P33	
Pérez-Dieste, V.	P80		Ramírez-Escudero, M.	O39	
Pérez-Mas, A.M.	P143	P144	Ramírez-Montoya, L.A.	O37	P79

Ramírez de la Piscina, P.	O26	P156	Romero, A.	O46	P73
Ramos-Fernández, E.V.	O29			P113	
Reguero, V.	O21		Romero, A. A.	P3	P4
Reid, F.	O25		Romero, M.	P67	
Reina, T.R.	P40		Romero-Salguero, F.J.	P68	P70
Remiro, A.	P25			P71	P90
Rentería-Tapia, V.M.	P95			P91	P151
Reñones, P.	O50	P152	Romero-Sarria, F.	O27	P77
	P157			P80	
Requies, J.	P49		Rosas, J.M.	P20	P64
Restrepo, G.	P133			P89	
Retailleau, L.	O76	P101	Rossi, F.	O17	
Rey, F.	FO6	P59	Royo, C.	O71	P50
	P78	P94		P60	
	P105		Ruangsri, W.	P111	
Rey-Raap, N.	P16		Rufete-Beneite, M.	P55	
Reyero, I.	O35	P47	Ruiz, J.R.	P68	P70
	P131			P71	P90
Reynoso, A.J.	O14	O16		P91	
Rico-Santacruz, M.	O51		Ruiz-Rodríguez, L.	FO1	
Ríos-Lombardía, N.	P123		Ruiz-López, E.	P142	
Rivas, B. de	O15	O79	Ruiz-Rosas, R.	P89	
	FO2	P85			
Rocamora, M.	P147				
Rocha, M.	P62				
Rodríguez, E.	O88	P126	Sabaté, F.	P110	
Rodríguez, J.A.	O10		Sabater, M.J.	P109	P110
Rodríguez, J.J.	O61	P2	Saboya, R.M.A.	P76	
	P51	P52	Saebea, D.	P111	
	P84	P127	Salagre, P.	P6	
Rodríguez-Aguado, E.	O69	P10	Salas-Colera, E.	P137	
Rodríguez-Casado, V.	O55		Sales, A.V.	P76	
Rodríguez-Castellón, E.	O32	O69	Salvia, N. La	O58	
	FO1	P10	Sambade, R.	P130	
	P76		San José, M.J.	P31	
Rodríguez-Gómez, A.	O3	P66	Sánchez, B.	P144	
Rodríguez-Izquierdo, J.M.	P21		Sánchez, L.	P3	
Rodríguez-Mirasol, J.	P20	P64	Sánchez, L.Y.	FO6	
	P89		Sánchez, N.	P56	
Rodríguez-Ramos, I.	O18	FO8	Sánchez, P.	O52	P41
	P1	P33		P146	
	P53	P62	Sánchez, V.	P6	
Rodríguez-Riaño, N.	P69		Sánchez-Adsuar, M.S.	O74	O78
Rojas-Buzo, S.	P107			P102	
Roldan, A.	O36		Sánchez-Contador, M.	P114	
Román-González, D.	P130		Sánchez-Silva, L.	P41	P73
Román-Martínez, M.C.	P27	P55	Sánchez-Vázquez, R.	P82	
	P155		Sanchís, R.	O32	
Romeo, E.	O71	P37	Santamaría, J.	O34	O53
	P50	P60		FO10	P150
			Santos, J.L.	P44	

	Y		Z	
Yeste, M.P.	O80	P7	Zambrano, G.	P14 P116
	P18	P86	Zazo, J.A.	P96
Yu, W-Y.	P153		Zornoza, B.	O41
Yuchomyat, N.	P111		Zouaoui-Mahzoul, N.	P159

ORGANIZAN / ORGANIZED BY



Universidad de Oviedo
Universitat d'Oviedo
University of Oviedo

PATROCINAN / SPONSORS



Innovative in Surface Spectroscopy
and Microscopy Systems



FUNDACIÓN KAHON ARECES

