

# SECAT'03



ACTAS DE LA REUNIÓN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CATÁLISIS

MÁLAGA 22-25 JUNIO 2003

Diseño e Impresión: FACTORÍA GRÁFICA - MÁLAGA

### CONTENIDO

| Comité Organizador       | V    |
|--------------------------|------|
| Entidades Colaboradoras  | VI   |
| Sede                     | VI   |
| Prólogo                  | VII  |
| Programa Científico      | IX   |
| Índice Temático          | XIII |
| Comunicaciones Plenarias | 1    |
| Comunicaciones Orales    | 13   |
| Comunicaciones Paneles   | 101  |
| Índice de Autores        | 333  |

### ORGANIZA

Departamento de Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía. Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Málaga

Sociedad Española de Catálisis

### **COMITÉ ORGANIZADOR**

### **Comité Local**

| Presidente | Antonio Jiménez López       |
|------------|-----------------------------|
| Secretario | Luis J. Alemany Arrebola    |
| Vocales    | Enrique Rodríguez Castellón |
|            | M. Angeles Larrubia Vargas  |
|            | Pedro J. Maireles Torres    |
|            | José M. Blasco Arias        |
|            |                             |

### **Representantes de la SECAT**

| Presidente |  |
|------------|--|
| Secretario |  |

Antonio Cortés Arroyo Enrique Sastre de Andrés

### ORGANISMOS Y ENTIDADES COLABORADORAS

Ministerio de Ciencia y Tecnología. Plan Nacional Consejería de Educación y Ciencia. Junta de Andalucía Excmo. Ayuntamiento de Málaga Vicerrectorado de Investigación. UMA. Excma. Diputación de Málaga REPSOL-YPF CEPSA Carburos Metálicos TECNOVAC IBERFLUID BONSAI-MICROMERITICS Fundación General Universidad de Málaga REDOX-Lab Andalucía Travel Factoría Gráfica

### SEDE

Hotel Amaragua / Facultad de Ciencias UMA Torremolinos-Málaga

#### PROLOGO

Ha sido para nosotros un honor, y al mismo tiempo una importante responsabilidad, la preparación la **Reunión Bianual de la Sociedad Española de Catálisis (SECAT)** y continuar con la tradición en el año 2003. El Comité Organizador quiere dar, a todas las personas interesadas en participar en este Congreso, la más calurosa bienvenida a Málaga-Torremolinos.

Málaga es la Capital de la Costa del Sol, donde la luz mediterránea tiene un especial protagonismo. Si un concepto puede ayudarnos a definir la provincia de Málaga es el de síntesis: de mar y de montaña, de tradición y modernidad, de lo profundamente local con el cosmopolitismo más sofisticado, de antigüedad y proyección de futuro. Síntesis del sol y la naturaleza con un pueblo sabio y hospitalario.

Este Congreso, al igual que los anteriores, pretende ser un lugar de encuentro y foro de discusión que permita un intercambio de información libre y cooperante; ya que no se considera un avance o descubrimiento científico si se mantiene en secreto. El Comité Organizador ha pretendido hacer un Congreso atractivo desde los puntos de vista científico y social con el fin de atraer al mayor número de participantes y asegurar su trayectoria de éxito.

Como en ediciones precedentes, **SECAT'03** ha definido un tema que servirá de hilo conductor para la Reunión: **CATÁLISIS AMBIENTAL**. La propia experiencia así como el interés que despierta los temas medioambientales, justifican su elección. Este amplio tema estará presente a lo largo de toda la Reunión, con conferencias plenarias de varios expertos de reconocido prestigio y las distintas ponencias, ofreciendo una buena oportunidad para conocer los avances más recientes, así como la ocasión para discutir algunos de los grandes retos científicos y técnicos actualmente planteados.

Como continuación a la Reunión de la **SECAT'03**, se celebrará la Escuela de Verano, dirigida a jóvenes Licenciados y Doctores, que brinda la posibilidad de completar la formación y ampliar sus conocimientos a través de las conferencias que impartirán los profesores invitados, sin duda, expertos en los temas. Por razones de coherencia se ha seleccionado un tema como es **CATALIZADORES PARA PROTECCIÓN AMBIENTAL**.

La verdadera razón para la Reunión está en vosotros, que habéis aportado más de 40 comunicaciones orales y 120 contribuciones científicas en formato cartel, además del interés manifestado con la participación de más 50 jóvenes investigadores en la Escuela de Verano, lo que todo unido demuestra la tendencia creciente de la Catálisis en España.

El Comité Organizador quiere agradecer a todas las instituciones públicas y privadas, empresas, investigadores y técnicos el esfuerzo y apoyo prestados para hacer posible la celebración de este importante acontecimiento. Y hacerlo extensivo a los conferenciantes invitados y profesores, a los investigadores participantes y, naturalmente, a la Sociedad Española de Catálisis que han colaborado de forma entusiasta y eficiente para la celebración de ambos eventos.

El Comité Organizador



## PROGRAMA CIENTÍFICO

| DE VERANO              | VIERNES 27   | <ul> <li>9:30</li> <li>9:30</li> <li>Tralado Bus/UMA</li> <li>10:00 - 6.ª Lección</li> <li>Prof. Dr. P. Forzatti</li> <li>11:30 - 7.ª Lección</li> <li>Dr. F. Alberto de Benito</li> <li>13:00 - 8.ª Lección</li> <li>Prof. Dr. G. Busca</li> </ul> | o de Comida > 16:00   | 16:30 - 9.ª Lección<br><b>Prof. Dr. I. Wachs</b><br><b>Descanso</b><br>18:00 - 10.ª Lección<br><b>Prof. Dr. E. R. Castellón</b><br><b>Prof. Dr. L. J. Alemany</b><br>Clausura / Acreditaciones<br>19:30<br><b>Traslado Hotel</b> | 3 • Málaga                     |
|------------------------|--------------|---|-----------------------|--|--------------------------------|
| ESCUELA                | JUEVES 26    | 9:30<br>Tralado Bus/UMA<br>10:00<br>Presentación Documentació<br>10:30 - 1.ª Lección<br>Prof. Dr. J. L. García Fierro<br>12:00 - 2.ª Lección<br>Prof. Dr. E. Miró<br>13:15 - 3.ª Lección<br>Prof. Dr. M. Montes                                     | 14:30 < Horari        | 16:30 - 4.ª Lección<br>Dr. J. M. López Nieto<br>Descanso<br>18:00 - 5.ª Lección<br>Dr. V. Cortés Corberán<br>19:30<br>Traslado Hotel   | SECAT'03                       |
|                        | MIÉRCOLES 25 | 9:00-11:00 (028-035)<br>6.ª Sesión C. Oral<br>Descanso<br>11:30<br>4.ª Conferencia<br>Prof. Dr. Pio Forzatti<br>12:45-14:15 (P83-P115)<br>3.ª Sesión Paneles  | aragua > 16:00        | 16:30<br><b>5.ª Conferencia</b><br>Prof. Dr. J.L. García Fierro<br><b>Descanso</b><br>17:45-19:45 (036-043)<br><b>7.ª Sesión C. Oral</b><br><b>Clausura</b>  |                                |
| <b>VGRESO SECAT'03</b> | MARTES 24    | 9:00-11:00 (016-023)<br>4. <sup>a</sup> Sesión C. Oral<br>Descanso<br>11:30<br>3. <sup>a</sup> Conferencia<br>Prof. Dr. Israel Wachs<br>12:45-14:15 (P41-P82)<br>2. <sup>a</sup> Sesión C. Paneles  | ) de Comida /Hotel Am | 16:30-17:30 (024-027)<br><b>5.ª Sesión C. Oral</b><br>18:00<br><b>Reunión SECAT</b>  | 22:00<br>Cena Congreso         |
| CO                     | LUNES 23     | 09:30 Inauguración<br>Sede Congreso<br>(Hotel Amaragua)<br>10:00<br>1.ª Conferencia<br>Prof. Dr. A. Corma Canós<br>Descanso<br>11:30-13:00 (01-07)<br>1.ª Sesión C. Oral<br>13:00-14:15 (P1-P40)<br>1.ª Sesión C. Paneles                           | 14:30 < Horaric       | 16:30-17:45 (08-011)<br>2.ª Sesión C. Oral<br>Descanso<br>18:00<br>2.ª Conferencia<br>Prof. Dr. Guido Busca<br>19:15-20:15 (012-015)<br>3.ª Sesión C. Oral   | 22:00<br>Cena / Hotel Amaragua |
|                        |              | ANAŬAM  |                       | TARDE  | иосне                          |



# ÍNDICE TEMÁTICO

### CONTRIBUCIONES PLENARIAS

| Plenar | ia 1 - Hacia un diseño racional de catalizadores<br>Prof. Dr. Avelino Corma Canós  | 3  |
|--------|--|----|
| Plenar | <ul> <li>ia 2 - Zeolite Catalysts for environmental catalysis and fine chemistry: studies on the nature and accessibility of the active sites of protonic and cobalt exchanged zeolites</li> <li><i>Prof. Dr. Guido Busca</i></li> </ul> | 5  |
| Plenar | ia 3 - Converting pollution to profits: "Modern alchemy"<br>Prof. Dr. Israel E. Wachs  | 7  |
| Plenar | ia 4 - Catalytic combustion for gas turbine applications<br>Prof. Dr. Pio Forzatti   | 9  |
| Plenar | <b>ia 5 -</b> Prof. Dr. José Luis García Fierro  | 11 |
| CONT   | RIBUCIONES ORALES  |    |
| O-01   | Preparación de catalizadores de óxidos de manganeso soportado sobre<br>monolitos metálicos por precipitación-depósito redox<br><i>A. Peluso, I. Barrio, M. Montes</i>  | 15 |
| O-02   | Catalizadores titanopolisiloxanos en la epoxidación de alquenos con hidro-<br>peróxidos orgánicos. Influencia de los precursores.<br><i>G. Blanco Brieva, J.M. Campos Martín, J.L.G. Fierro</i>  | 17 |
| O-03   | Aluminosilicatos mesoporosos con alta actividad catalítica preparados a<br>partir de precursores de zeolitas<br>J. Agúndez, I. Díaz, T. Blasco, C. Márquez Álvarez, E. Sastre, J. Pérez<br>Pariente                                      | 19 |
| O-04   | Preparación y caracterización de catalizadores cobalto-hierro para la síntesis<br>de hidrocarburos (FT)<br>V.A. de la Peña O'Shea, J.L.G. Fierro   | 21 |
| O-05   | Estudio del efecto template de varias aminas bencílicas en la síntesis de<br>AlPOs y SAPOs<br>L. Gómez Hortigüela, T. Blasco, J. Pérez Pariente  | 23 |

| O-06        | Preparación de catalizadores Fe-Ce por coprecipitación para síntesis de<br>Fischer-Tropsch<br>F.J. Pérez Alonso, M. Ojeda, M. López Granados, P. Terreros, J.L.G. Fierro  | 25 |
|-------------|---|----|
| O-07        | Cinética de formación de nanotubos de carbono durante la reacción de $C_2H_2$ sobre catalizadores de Fe/SiO <sub>2</sub><br><i>M. Pérez Cabero, E. Romeo, C. Royo, A. Monzón, I. Rodríguez Ramos, A. Guerrero Ruiz</i>        | 27 |
| O-08        | Caracterización de catalizadores CeO <sub>2</sub> -HUSY<br>C. Ramos Moreira, P. Ramírez de la Piscina, J. Llorca, N. Homs, M. Maciel<br>Pereira   | 29 |
| O-09        | Nuevas zeolitas deslaminadas y materiales mesoporosos como soportes para<br>catalizadores de Fischer-Tropsch basados en cobalto<br><i>A. Corma, C. López, A. Martínez</i>   | 31 |
| O-10        | Preparación y caracterización de electrocatalizadores para pilas de combustible de alimentación directa de metanol (DMFC's)<br>J.L. Gómez, M.V. Martínez Huerta, M.A. Peña, P. Terreros, J.L.G. Fierro                        | 33 |
| 0-11        | La influencia del tipo de soporte en la eliminación de nitratos de aguas<br>naturales empleando catalizadores bimetálicos Cu-Pd<br><i>A.E. Palomares, J.G. Prato, A. Corma</i>  | 35 |
| O-12        | Reciclado químico de residuos plásticos agrícolas<br>J. Aguado, D.P. Serrano, J.M. Escola, J.M. Rodríguez, L. Morselli, G.<br>Palazzi, R. Orsi  | 37 |
| 0-13        | Oxidación fotocatalítica de tolueno y metilciclohexano en fase gas sobre diferentes tipos de $TiO_2$ : estudio de la desactivación del catalizador <i>F. Fresno, M.D. Hernández Alonso, J.M. Coronado, D. Tudela, J.Soria</i> | 39 |
| <b>O-14</b> | Oxidación fotocatalítica de contaminantes con catalizadores basados en TiO <sub>2</sub><br>soportado en sílice: papel del soporte<br><i>R. van Grieken, J. Aguado, M.J. López Muñoz, J. Marugán</i>                           | 41 |
| 0-15        | Propiedades fotocatalíticas de óxido de titanio mesoporoso preparado en presencia de surfactantes<br>G. Calleja, D.P. Serrano, R. Sanz, P. Pizarro, M. Aparicio   | 43 |
| O-16        | Obtención de di-n-pentil éter por deshidratación de 1-pentanol catalizada<br>por resinas perfluoro sulfonadas<br>O. Ordeig, R. Bringué, J. Tejero, M. Iborra, F. Cunill, J.F. Izquierdo, C. Fité                              | 45 |
| O-17        | Empleo de catalizadores básicos heterogéneos en la reacción de alcoxilación de óxido de propileno<br>D. Martínez Wichtel, A. Corma, F. Rey  | 47 |

| O-18 | Estudio de diversos factores en la reacción de ciclopropanación enantiose-<br>lectiva en líquidos iónicos<br>J.M. Fraile, J.I. García, C.I. Herrerías, J.A. Mayoral, D. Carrié, M. Vaultier  | 49 |
|------|--|----|
| O-19 | Estudio de la interacción metal-soporte en el sistema Pt/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Pt-<br>Sn/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Aplicación a la hidrogenación selectiva de crotonaldehído<br><i>J.C. Serrano Ruiz, A. Sepúlveda Escribano, F. Rodríguez Reinoso</i> | 51 |
| O-20 | Hidroxilación de benceno a fenol con N <sub>2</sub> O con materiales zeolíticos <i>P. Concepción, A. Corma, J.M. López Nieto, R.H. Jensen, L.T. Nemeth</i>   | 53 |
| O-21 | Sólidos ácidos de Lewis en medio acuoso. La zeolita Sn-Beta como alternativa catalítica en reacciones de MPV-O de interés industrial <i>A. Corma, M.E. Domine, S. Valencia</i>   | 55 |
| 0-22 | Metátesis de 1-hexeno sobre $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ : comparación entre $\text{Al}_2\text{O}_3$ mesoporosa sol-gel, MSU y $\gamma$ -Al $_2\text{O}_3$<br><i>J. Aguado, J.M. Escola, M.C. Castro, B. Paredes</i>  | 57 |
| 0-23 | Materiales SBA-15 funcionalizados con grupos sulfónicos como catalizadores<br>respetuosos con el medio ambiente en la isomerización de Fries<br><i>R. van Grieken, J.A. Melero, G. Morales</i>   | 59 |
| O-24 | Caracterización y reactividad de catalizadores de Re(x)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en hidrodes-<br>ulfuración e hidrodesnitrogenación de gasoil: influencia del método de<br>preparación<br><i>J. Ojeda, A. López Agudo, J.L. García Fierro, F.J. Gil Llambías</i>                                       | 61 |
| 0-25 | Estudio del comportamiento en la fase de encendido de catalizadores Pd-<br>Ni/CexZr <sub>1</sub> -xO2/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>A.B. Hungría, A. Martínez Arias, M. Fernández García, A. Iglesias Juez,<br>J.J. Calvino, J.A. Anderson, J.C. Conesa, J. Soria  | 63 |
| O-26 | Desactivación de los convertidores catalíticos empleados en automóviles<br>diesel<br>F. Cabello Galisteo, C. Larese, R. Mariscal, M. López Granados, J.L.G.<br>Fierro, R. Fernández Ruiz, M. Furió   | 65 |
| O-27 | Influencia de los parámetros de síntesis en la estructura y actividad a la oxidación de CO de catalizadores de oro soportado sobre CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <i>M.A. Centeno, C. Portales, M. Romero, M. Martínez, J.A. Odriozola</i>   | 67 |
| O-28 | Formación de N <sub>2</sub> O en la reducción de NOx con NH <sub>3</sub> a baja temperatura<br>S. Suárez, J.A. Martín, M. Yates, P. Avila, J. Blanco   | 69 |
| O-29 | Aprovechamiento de cenizas de coque de petróleo como fase activa de catalizadores carbonosos para la reducción de óxidos de nitrógeno <i>M.E. Gálvez, M.J. Lázaro, R. Moliner</i>  | 71 |

| 0-30        | Arcillas pilareadas como catalizadores para la reducción catalítica selectiva de NO con $CH_4$ en exceso de $O_2$<br><i>P. Salerno, F.R. Pérez, A. Bahamonde, P. Avila, S. Mendioroz</i>                                      | 73 |
|-------------|---|----|
| 0-31        | Reacciones tipo test para la caracterización de catalizadores Pt-Re/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>B. Iñarra, I. Landa, M.P. González Marcos, M.A. Gutiérrez Ortiz   | 75 |
| O-32        | Estudio de los mecanismos de desactivación en catalizadores CexMn <sub>1</sub> -xO <sub>2</sub><br>empleados para la oxidación húmeda de fenol<br><i>M.A. Cauqui, J.J. Delgado, J.A. Pérez Omil, J.M. Rodríguez Izquierdo</i> | 77 |
| 0-33        | Factores energéticos como condicionantes de la actividad/selectividad catalíticas J.M. Guil, N. Homs, J. Llorca, P. Ramírez de la Piscina   | 79 |
| O-34        | Combustión catalítica de hidrocarburos clorados en presencia de aditivos<br>sobre óxidos mixtos de ceria-circonia<br><i>B. de Rivas, R. López Fonseca, J.I. Gutiérrez Ortiz, J.R. González Velasco</i>                        | 81 |
| O-35        | Activación del catalizador Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en la reacción de reformado seco de metano. Influencia de las etapas de calcinación y reducción <i>J. Juan, M.C. Román, M.J. Illán</i>                           | 83 |
| O-36        | Catalizadores de cobalto soportado para la obtención de hidrógeno mediante<br>reformado de etanol con vapor<br><i>P. Ramírez de la Piscina, J. Llorca, J. Sales, N. Homs</i>  | 85 |
| O-37        | Descomposición catalítica de metano a temperatura programada sobre NiO-MgO- $(Al_2O_3)_{0.4}$ . Influencia de la presión parcial de hidrógeno <i>N. Latorre, T. Ubieto, C. Royo, E. Romeo, A. Monzón</i>                      | 87 |
| O-38        | Obtención de hidrógeno mediante reformado catalítico de nafta (fracción ligera $C_6$ - $C_7$ ) con vapor de agua <i>N. Morlanés, F.V. Melo Faus</i>   | 89 |
| O-39        | Proceso combinado de hidrogenación de aromáticos y apertura del anillo<br>nafténico en la nueva zeolita ITQ-21<br><i>M.A. Arribas, A. Corma, M.J. Díaz Cabañas, A. Martínez</i>   | 91 |
| O-40        | Estudio de catalizadores bimetálicos soportados, conteniendo vanadio, para<br>la activación oxidativa de propano<br><i>C. Herrera, M.A. Larrubia, J.M. Blasco, L.J. Alemany</i>   | 93 |
| <b>O-41</b> | Amonoxidación de propano a acrilonitrilo en catalizadores Sb-V-O/Al preparados por diferentes procedimientos <i>M.O. Guerrero Pérez, J.L.G. Fierro, M.A. Bañares</i>  | 95 |

| <b>O-42</b> | Craqueo de naftas bajo varias condiciones en el FCC - Incremento de la producción de olefinas ligeras<br><i>A. Corma, F.V. Melo, L. Sauvanaud</i>   | 97  |
|-------------|---|-----|
| 0-43        | Deshidrogenación oxidativa de etano sobre catalizadores óxidos mixtos de<br>Mo- V- Te-Nb<br><i>P. Botella, A. Dejoz, J.M. López Nieto, M.I. Vázquez</i>   | 99  |
| сом         | UNICACIONES PANELES   |     |
| P-001       | Ozonización de compuestos aromáticos en fase acuosa catalizada por metales soportados sobre carbón activo <i>J. Rivera Utrilla, M. Sánchez Polo</i>   | 103 |
| P-002       | Aplicación de arcillas con pilares como soporte de catalizadores inmovilizados de rodio y de rodio-estaño. Estudio de la actividad catalítica <i>C. Blanco, V. Krstic, C. Pesquera, F. González</i>   | 105 |
| P-003       | Preparación y caracterización estructural de catalizadores de molibdeno<br>homogéneos para la epoxidación de olefinas con hidroperóxidos orgánicos<br><i>R. Martos Calvente, V. A. de la Peña O'Shea, J. M. Campos Martín, J.L.G.</i><br><i>Fierro, E. Gutiérrez Puebla</i> | 107 |
| P-004       | Síntesis de silicoaluminatos mesoestructurados de morfología esférica<br>R. Van Grieken, D.P. Serrano, A.M. Melgares, E.M. Ferruelo   | 109 |
| P-005       | Preparación de catalizadores de Mn-salen soportados en materiales mesoes-<br>tructurados para su aplicación en reacciones de epoxidación enantioselectiva<br>D.P. Serrano, J. Aguado, M. Ramos, R.A. García, C. Vargas, T. Galindo  | 111 |
| P-006       | Influencia de la morfología de los catalizadores Ti/SiO <sub>2</sub> sobre la eficiencia de la reacción de epoxidación de alquenos con peróxido de hidrógeno <i>M.C. Capel Sánchez, J.M. Campos Martín, J.L.G. Fierro</i>   | 113 |
| P-007       | Epoxidación selectiva de estireno: comparación entre fase gas y fase líquida<br>I. Kirm, F. Medina, X. Rodríguez, Y. Cesteros, P. Salagre, J.E. Sueiras   | 115 |
| P-008       | Hidrogenación catalítica de tetracloroetileno en presencia de compuestos<br>sulfurados y nitrogenados<br>E. López Martínez, S. Ordóñez García, F.V. Díez Sanz   | 117 |
| P-009       | Modificación de las propiedades electrónicas de Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> por<br>efecto del tiofeno<br><i>A. Arcoya, X.L. Seoane, L.M. Gómez Sainero</i>  | 119 |
| P-010       | Nuevas rutas sintéticas de materiales mesoporosos mediante copolímeros<br>no iónicos<br><i>R.J. Chimentao, F. Medina, X. Rodríguez, Y. Cesteros, P. Salagre, J.E. Sueiras</i>   | 121 |

| P-011 | Reducción catalítica selectiva de NOx empleando catalizadores bimetálicos<br>Sn-Zeolita<br>A.E. Palomares, J.G. Prato, F.E. Imbert, A. Corma   | 123 |
|-------|--|-----|
| P-012 | Catalizadores bimetálicos para la eliminación conjunta de NOx y carbonilla<br>procedente de motores Diesel<br>N. Nejar, J. Illán Gómez, C. Salinas Martínez de Lecea   | 125 |
| P-013 | Preparación, caracterización y propiedades catalíticas de materiales básicos mesoporosos Cs <sub>2</sub> O/Si-MCM-41<br><i>J.M. Campelo, R.M. León, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero</i>   | 127 |
| P-014 | Hidroisomerización de mezclas de parafinas ligeras sobre Pt soportado en zeolita Beta<br>C. Jiménez, F.J. Romero, R. Roldán, J.M. Marinas  | 129 |
| P-015 | Oxidación de hidrocarburos aromáticos policíclicos usando Lacasas Nativas<br>y evolucionadas. Ensayos de screening para la biodegradación enzimática<br>empleando colorantes poliméricos<br><i>M. Alcalde, H. García Arellano, M. Zumárraga, A. Gómez de Segura, E.</i><br><i>Pastor, F. J. Plou, A. Ballesteros</i> | 131 |
| P-016 | Estudio de la variación de las propiedades de zeolitas M/Ag-A (M= Li, Na)<br>por tratamiento térmico<br>I. Salla, P. Salagre, Y. Cesteros, F. Medina, J.E. Sueiras   | 133 |
| P-017 | Desarrollo de un proceso de química verde (biocatalítico) para la síntesis<br>de oligosacáridos alimenticios<br><i>A. Gómez de Segura, M. Alcalde, N. López Cortés, F.J. Plou, A. Ballesteros</i>  | 135 |
| P-018 | Comportamiento catalítico de H-zeolitas en la destrucción oxidativa de<br>mezclas ternarias de COV clorados<br><i>R. López Fonseca, J.I. Gutiérrez Ortiz, J.R. González Velasco</i>  | 137 |
| P-019 | Esterificación de ácido acético con etanol en un reactor de membrana catalítica de H-ZSM-5<br>O. de la Iglesia, R. Mallada, J. Coronas, M. Menéndez, J. Santamaría   | 139 |
| P-020 | Estudio de efectos sinérgicos debidos al agregado de carbones activados en<br>la reducción fotocatalítica de cromo(VI)<br><i>N. Tancredi, J. Bussi, C. Plada, F. Peña</i>  | 141 |
| P-021 | Influencia del vapor de agua y CO sobre la actividad de catalizadores<br>Mn(Pd)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en la eliminación de VOCs<br>M.C. Álvarez Galván, V.A. de la Peña O'Shea, J.L.G. Fierro, P.L. Arias   | 143 |
| P-022 | Cinética de la descomposición de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> catalizada por carbón activo <i>J. Zazo, A.M. Bernardo, Z. Martínez, A.F. Mohedano, J.A. Casas, J.J. Rodríguez</i>  | 145 |

| P-023 | Estudio de la relación estructura-actividad en catalizadores soportados en alúmina de óxidos de elementos de transición <i>S.J. Khatib, M.A. Bañares</i>  | 147 |
|-------|---|-----|
| P-024 | Cristales de silicalita-1 con morfología modificada: estudio estructural por<br>HRTEM y síntesis de membranas b-orientadas<br>I. Díaz, Z. Lai, G. Bonilla, O. Terasaki, M. Tsapatsis, D.G. Vlachos  | 149 |
| P-025 | Catalizadores sólidos ácidos para la producción de surfactantes biodegradables <i>M. Boveri, J. Agúndez, I. Díaz, J. Pérez Pariente, E. Sastre</i>  | 151 |
| P-026 | Epoxidación de estireno con peróxido de hidrógeno empleando TiOx-sepiolita<br>como catalizadores<br>F.M. Bautista, J.M. Campelo, D. Luna, J. Luque, J.M. Marinas  | 153 |
| P-027 | Síntesis sol-gel en presencia de surfactantes de soportes Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> con<br>porosidad controlada y alta estabilidad térmica<br>V. González Peña, C. Márquez Álvarez, J. Pérez Pariente                                    | 155 |
| P-028 | Reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley con sólidos básicos y 2-propanol <i>M.A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J.M. Marinas, J.R. Ruiz, F.J. Urbano</i>  | 157 |
| P-029 | Nucleación espontánea de zeolita beta puramente silícea empleando el catión N,N-dibencildimetilamonio como agente director de estructura <i>M. Arranz, R. García, J. Pérez Pariente</i>   | 159 |
| P-030 | Caracterización de la acidez superficial de catalizadores bimetálicos Pt-<br>Re/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> desactivados<br>J.M. Campelo, J.M. Hidalgo, J.M. Marinas, A.A. Romero  | 161 |
| P-031 | Combustión catalítica de 2-butanona sobre óxidos simples y mixtos de manganeso<br>N. Azpilikueta, A. Gil, L.M. Gandía   | 163 |
| P-032 | Influencia de la naturaleza del metal noble soportado (Rh, Pt) sobre la reducción a baja temperatura de un óxido mixto de Ce/Tb con aplicación en catalizadores TWC<br>S. Bernal, G. Blanco, J. Callealta, M.A. Cauqui, A. Galtayries, J.M. Pintado, M.P. Yeste | 165 |
| P-033 | Nuevas estrategias para mejorar la selectividad a hidrógeno de membranas<br>zeolíticas tipo A<br>L. Casado, M. Urbiztondo, M.P. Pina, M. Menéndez, J. Santamaría  | 167 |
| P-034 | Funcionalización de resinas de intercambio soportadas. Aplicación a la reducción selectiva de cinamaldehído<br>R. Cecilia, H. Schoenfeld, U. Kunz, L.J. Alemany   | 169 |

| P-035 | Estudio de la incidencia del empleo de radiación microondas en la síntesis<br>de sistemas laminares precursores de óxidos mixtos catalíticos<br><i>P. Bentio, F.M. Labajos, V. Rives</i>   | 171 |
|-------|--|-----|
| P-036 | Propiedades catalíticas de una zeolita natural: erionita<br>A.M. Maubert, P.I. Hernández   | 173 |
| P-037 | Reducción selectiva de NOx con metano empleando PtCoFerrierita soportada<br>en monolitos cerámicos<br><i>A.V. Boix, J.M. Zamaro, E.A. Lombardo, E.E. Miró</i>  | 175 |
| P-038 | Sonocatálisis y bases sólidas. Preparación de imidazoles N-substituidos via<br>adición de Michael<br>V. Calvino Casilda, J. Díaz Terán, A.J. López Peinado, R. M. Martín Aranda,<br>S. Ferrera Escudero, C.J. Durán Valle  | 177 |
| P-039 | Transformación de n-pentano con Ga/SAPO-11: modelaje computacional-<br>comportamiento experimental<br>Y. Guillén, F. Ruette, A. Sierraaltta, C.M. López, M. de Sousa, I. Campos,<br>F. Machado, M. Rosa Brussin  | 179 |
| P-040 | Efecto sinérgico de la ozonización y la fotocatálisis heterogénea en la eliminación de cianuro libre en disolución acuosa M.D. Hernández Alonso, F. Fresno, J.M. Coronado, A.J. Maira, J. Soria, V. Augugliaro   | 181 |
| P-041 | Desarrollo de catalizadores no tóxicos para la generación de hidrógeno<br>G. Carneiro de Araujo, D. Correia dos Santos, A. Conceição Oliveira, M.<br>do Carmo Rangel   | 183 |
| P-042 | Nuevos catalizadores bimetálicos (Pt-Pd y Pt-Mo) soportados sobre Zr-<br>MCM-41 para reacciones de hidrogenación<br><i>M.C. Carrión, F.A. Jalón, B.R. Manzano, D. Eliche Quesada, P. Maireles</i><br><i>Torres, E. Rodríguez Castellón, A. Jiménez López</i>   | 185 |
| P-043 | Análisis comparativo de sistemas, conteniendo boro, para la fotodegradación<br>de fenol en agua<br><i>M.C. Ramírez, J.A. Abril, C. Cabrera, M. Noguera, M.A. Larrubia, L.J.</i><br><i>Alemany</i>  | 187 |
| P-044 | Catalizadores basados en metales nobles soportados sobre sólidos mesoporosos<br>MCM-41 para la hidrogenación de acetonitrilo<br>I. Fuentes Perujo, P. Braos García, A. Infantes Molina, E. Rodríguez<br>Castellón, P. Maireles Torres, A. Jiménez López  | 189 |
| P-045 | Hidrogenación y apertura de tetralina sobre catalizadores sulfurados de NiW<br>soportados en sílice mesoporosa dopada con circonio. Influencia del contenido<br>en Ni y de la incorporación de P<br>D. Eliche Quesada, J. Mérida Robles, P. Maireles Torres, E. Rodríguez<br>Castellón, A. Jiménez López | 191 |

| P-046 | Oxidación de partículas sólidas "soot" generadas en motores Diesel sobre<br>catalizadores formados por óxidos de Mn-Ce-Zr<br>V.S. Escribano, E.F. López, J.M. Gallardo Amores, C. Pistarino, M. Panizza,<br>G. Busca   | 193 |
|-------|--|-----|
| P-047 | Eliminación de colorantes tipo azoico de efluentes textiles mediante adsorción y fotocatálisis <i>M. Vivas, M.R. Sun Kou, A. Gutarra, E. Gabriel T.</i>  | 195 |
| P-048 | Reducción catalítica selectiva de NO utilizando propileno como agente<br>reductor y catalizadores basados en Cu-Ti-PILCs<br>J.L. Valverde, A. de Lucas, F. Dorado, I. Asencio, A. Romero   | 197 |
| P-049 | Isomerización de epóxidos lineales de cadena larga catalizada por Al-MCM-41<br>D.P. Serrano, R. van Grieken, J.A. Melero, A. García  | 199 |
| P-050 | Oxidación de etilbenceno en fase líquida en presencia de óxido de bario <i>P.P. Toribio, J.M. Campos Martín, J.L.G. Fierro</i>   | 201 |
| P-051 | Reducción catalítica selectiva de NOx en presencia de oxígeno por amoniaco preadsorbido sobre catalizadores zeolíticos <i>F. Romero Sarria, J. Saussey, M. Daturi</i>  | 203 |
| P-052 | Sistemas catalíticos de Pd/zirconio para la reducción catalítica selectiva de NOx con $CH_4$ en presencia de $O_2$<br><i>P. Bautista, P. Salerno, S. Mendioroz, A. Bahamonde</i>   | 205 |
| P-053 | Reducción catalítica selectiva (RCS) de NO con NH <sub>3</sub> sobre zeolitas naturales cambiadas con cobre en presencia de H <sub>2</sub> O y SO <sub>2</sub><br><i>R. Moreno Tost, J. Santamaría González, P. Maireles Torres, E. Rodríguez Castellón, A. Jiménez López, M.A. Autié, E. González, M. Carreras Glacial, C. de las Pozas</i> | 207 |
| P-054 | Síntesis y caracterización de sólidos porosos basados en sílice dopada con<br>circonio usando tensoactivos no iónicos como agentes directores estructurantes<br>A. Infantes Molina, J. Mérida Robles, P. Maireles Torres, E. Rodríguez<br>Castellón, A. Jiménez López  | 209 |
| P-055 | Preparación de catalizadores de Pt soportado sobre óxido de lantano empleando<br>precursores básicos: estudio nanoestructural mediante microscopía electrónica<br>de alta resolución<br><i>S. Bernal, J.J. Calvino, R. Franco, J.M. Gatica, J.A. Pérez Omil, M.P.</i><br><i>Rodríguez Luque</i>  | 211 |
| P-056 | Hidrogenación catalítica de fenol en fase líquida con catalizadores de paladio<br>soportado sobre carbón activo<br><i>T. Herranz, A.F. Mohedano, J.A. Casas, J.J. Rodríguez</i>  | 213 |

| P-057 | Estudio de la dispersión metálica en catalizadores de paladio soportado sobre<br>óxido de cerio mediante quimisorción de hidrógeno y microscopía HREM<br>S. Bernal, J.J. Calvino, J.M. Gatica, C. Mira, P. Fornasiero, J. Kaspar         | 215 |
|-------|--|-----|
| P-058 | Estabilidad de materiales mesoporosos Fe-SBA-15 en procesos de oxidación<br>avanzada<br>G. Calleja, J.A. Melero, F. Martínez, R. Molina, K. Lazar  | 217 |
| P-059 | Estudio de las propiedades hidrofóbicas de materiales tipo MCM-41 mediante<br>ensayos de desorción térmica programada<br>D.P. Serrano, G. Calleja, J.A. Botas, F.J. Gutiérrez, S. Sevillano  | 219 |
| P-060 | Activación fotoinducida de propano con catalizadores B/TiO <sub>2</sub><br>E. Ruiz, C. Herrera, M.A. Larrubia, L.J. Alemany  | 221 |
| P-061 | Estudios "operando" Raman-GC de catalizadores Sb-V-O y Mo-V-O sopor-<br>tados sobre alúmina durante la oxidación de propano<br><i>M.O. Guerrero Pérez, C. Herrera, M.A. Larrubia, L.J. Alemany, M.A. Bañares</i>                         | 223 |
| P-062 | Efecto del soporte y el contenido metálico sobre las propiedades catalíticas de catalizadores soportados de $Mn_2O_3$<br><i>R. López Fonseca, U. Aurrekoetxea, J.I. Gutiérrez Ortíz, J.R. González Velasco</i>                           | 225 |
| P-063 | Preparación, caracterización y propiedades catalíticas de una nueva fase<br>Te <sub>0.33</sub> MOx (M= Mo, V y Nb)<br><i>B. Solsona, E. García González, P. Botella, J. M. López Nieto, J.M. González</i><br><i>Calbet</i>               | 227 |
| P-064 | Hidrotalcitas modificadas para reacciones de condensación aldólica.<br>S. Abelló, F. Medina, X. Rodríguez, Y. Cesteros, P. Salagre, J.E. Sueiras, D.<br>Tichit, B. Coq   | 229 |
| P-065 | Sobre la naturaleza y distribución de los centros activos en catalizadores M/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (M=Ru, Rh, Pd, Pt)<br>A. Maroto Valiente, A. Guerrero Ruiz, I. Rodríguez Ramos   | 231 |
| P-066 | Oxidación catalítica de tricloroetileno sobre catalizadores de metal precioso<br>soportado<br><i>B. Miranda, S. Ordóñez García, F.V. Díez Sanz</i>   | 233 |
| P-067 | Alquilación del catecol con metanol o carbonato de dimetilo utilizando<br>aluminosilicatos mesoporosos y silicoaluminofosfatos microporosos como<br>catalizadores<br>J.M. Campelo, R. León, D. Luna, R. Luque, J.M. Marinas, A.A. Romero | 235 |
| P-068 | Método alternativo de impregnación y secado de alúmina de anodizado para<br>la prevención del sellado de los poros<br><i>O. Sanz, I. Barrio, N. Burgos, M. Montes</i>  | 237 |

| P-069 | Actividad de catalizadores Cu-ZSM-5 en la hidroxilación de fenol <i>C.A. Caro, A.L. Villa de P., C. Montes de C.</i>  | 239 |
|-------|---|-----|
| P-070 | Hidrodecloración de diclorometano sobre Pd o Ni soportados en óxidos<br>sol-gel<br>B. Aristizábal Z., C. Montes de C., M. Montes Ramírez  | 241 |
| P-071 | Preparación y caracterización de catalizadores bimetálicos de Au y Pd sobre $\gamma$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br><i>E. Cano Serrano, J.M. Campos Martin y J.L.G. Fierro</i>   | 243 |
| P-072 | Hidrodecloración de clorocarbonados en fase líquida sobre Pd/carbón<br>L.M. Gómez Sainero, X.L. Seoane, A. Arcoya   | 245 |
| P-073 | Síntesis de nanofibras y nanotubos de carbono mediante vapodeposición<br>química catalizada<br><i>P. Sampedro Tejedor, A. Guerrero Ruiz, D.M. Nevskaia, I. Rodríguez Ramos</i>  | 247 |
| P-074 | Utilización de métodos espectroscópicos in situ para el estudio de la transposición de Beckmann de la acetofenona oxima sobre la zeolita beta A.B. Fernández, A. Marinas, T. Blasco, V. Fornés, A. Corma  | 249 |
| P-075 | Catalizadores de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> para la combustión de COVs<br>G. Picasso Escobar, A. Quintilla Beroy, M.P. Pina Iritia, J. Herguido Huerta  | 251 |
| P-076 | Acilación de alcoholes sobre reactores de membranas catalíticas básicas de<br>ETS-10<br>V. Sebastián, I. Tiscornia, Z. Lin, J. Rocha, C. Téllez, J. Coronas, J. Santamaría  | 253 |
| P-077 | Materiales mesoporosos híbridos como catalizadores en la acilación de<br>Friedel-Crafts de 2-metoxinaftaleno<br><i>D.P. Serrano, R.A. García, D. Otero</i>  | 255 |
| P-078 | Sensores de gas modificados con materiales microporosos<br>M. Vilaseca, A. Cabot, A. Cirera, A. Cornet, J.R. Morante, J. Coronas, J.<br>Santamaría  | 257 |
| P-079 | Caracterización de catalizadores de Cu y Co sobre zeolita beta para la Reducción Catalítica Selectiva de NOx con $C_3H_6$<br><i>M.M. Debbagh Boutarbouch, I. Such Basáñez, J.M. García Cortés, M. Soussi El Begrani, C. Salinas Martínez de Lecea</i> | 259 |
| P-080 | Eliminación de compuestos orgánicos volátiles del ambiente interior de edificios mediante membranas zeolíticas <i>S. Aguado, J. Coronas, J. Santamaría</i>  | 261 |
| P-081 | Micrombranas zeolíticas<br>E. Mateo, A. Paniagua, R. Lahoz, G. de la Fuente, J. Coronas, J. Santamaría  | 263 |

| P-082 | Simulación de un reactor de membrana catalítica para la deshidrogenación oxidativa de butano <i>M.N. Pedernera, M.J. Alfonso, M. Menéndez, J. Santamaría</i>   | 265 |
|-------|--|-----|
| P-083 | Influencia de la relación Mg/Al y de la temperatura de calcinación en materiales tipo hidrotalcita <i>M.D. Romero, J.A. Calles, J.M. Gómez, M.A. Ocaña</i>   | 267 |
| P-084 | Re-utilización de aluminosilicatos MCM-41 en la alquilación de la anilina<br>con metanol<br>J.M. Campelo, R.M. León, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero  | 269 |
| P-085 | Catalizadores heterogéneos nanoporosos para la epoxidación de olefinas<br>con hidroperóxidos orgánicos<br><i>L. Barrio, J. M. Campos Martín, J.L.G. Fierro</i>   | 271 |
| P-086 | Síntesis y caracterización textural y estructural de materiales mesoporosos<br>B-MCM-41 y B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Si-MCM-41<br><i>J.M. Campelo, T.D. Conesa, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero</i>                             | 273 |
| P-087 | Desactivación y regeneración de catalizadores de $Pt/Al_2O_2$ en la reacción de hidrodecloración de $CCl_4$<br><i>T.F. Garetto, A. Borgna, A. Monzón</i>   | 275 |
| P-088 | Incorporación de grupos alilo en materiales mesoporosos para su potencial aplicación como soportes de catalizadores de oxidación <i>R. van Grieken, R.A. García, J. Iglesias, V. Morales, A. Cerezo</i>                                | 277 |
| P-089 | Estudio preliminar de la hidroisomerización de n-heptano con catalizadores<br>bifuncionales<br>J.A. Calles, J.A. Delgado, K.A. Peraza  | 279 |
| P-090 | Comportamiento de catalizadores mixtos ZrO2-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en la reacción test de transformación de 2-propanol <i>M.A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J.M. Marinas, A. Marinas, R. Romero, J.R. Ruiz, F.J. Urbano</i> | 281 |
| P-091 | Espumas cerámicas como soportes catalíticos estructurados<br>M. Sánchez, S. Castillo, M. Morán, M. Montes  | 283 |
| P-092 | Zeolitas con canales definidos por anillos de 10 y 12 miembros como aditivos<br>de FCC<br><i>J. Martínez Triguero, A. Corma</i>  | 285 |
| P-093 | Eliminación de NOx mediante NSR. Estudio comparativo de sistemas Pt-<br>Ba/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Ag-Ba/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br><i>I. Malpartida, M.A. Larrubia, J.M. Blasco, L.J. Alemany</i>                     | 287 |

| P-094 | NiW soportado sobre sílice mesoporosa dopada con circonio como cataliza-<br>dores para la hidrogenación y apertura de tetralina en presencia de azufre<br>D. Eliche Quesada, J. Mérida Robles, P. Maireles Torres, E. Rodríguez<br>Castellón, A. Jiménez López  | 289 |
|-------|---|-----|
| P-095 | Estudio sistemático mediante microscopía electrónica de alta resolución de los procesos de sinterización metálica en un catalizador Rh(1%)/Ce <sub>0.8</sub> Pr <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub> -x <i>S. Bernal, J.J. Calvino, C. López Cartes, J.A. Pérez Omil, J.M. Pintado, M.P. Rodríguez Luque, M.P. Yeste</i> | 291 |
| P-096 | Comportamiento catalítico y frente a la desactivación de fosfatos de vanadilo-<br>aluminio en la oxidación de o-xileno<br><i>F.M. Bautista, J.M. Campelo, D. Luna, J. Luque, J.M. Marinas, M.T. Siles</i>   | 293 |
| P-097 | Deshidrogenación de propano en un reactor de lecho fluidizado de dos zonas<br>J. Gascón, C. Téllez, J. Herguido, M. Menéndez  | 295 |
| P-098 | Hidroisomerización de n-hexano con catalizadores bifuncionales preparados<br>a partir de alúminas micro y mesoporosas<br>V. González Peña, M. Grande, C. Márquez Álvarez, E. Sastre, J. Pérez<br>Pariente   | 297 |
| P-099 | Aplicación catalítica de zeolitas en la conversión de metanol a hidrocarburos <i>M.A. Aramendía, V. Borau, A.J. Cruz, C. Jiménez, J.M. Marinas, R. Roldán, F.J. Romero</i>  | 299 |
| P-100 | Hidrogenación catalítica del óxido de estireno: una alternativa más limpia<br>para la obtención del 2-feniletanol<br><i>O. Bergadà, P. Salagre, Y. Cesteros, F. Medina, J.E. Sueiras</i>  | 301 |
| P-101 | Comparación de zeolitas con distinta geometría de poro en la reacción de hidroisomerización de $C_6$ - $C_7$<br><i>C. Jiménez, F.J. Romero, R. Roldán, J.M. Marinas</i>   | 303 |
| P-102 | Sistemas de Pt/MgO como catalizadores en la reacción de conversión de n-<br>hexano<br>M.A. Aramendía, J.A. Benítez, V. Borau, C. Jiménez, J.M. Marinas, J.M.<br>Porras, J.R. Ruiz, F.J. Urbano  | 305 |
| P-103 | Degradación fotocatalítica del herbicida Fluroxypyr sobre TiO <sub>2</sub><br>M.A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, A. Marinas, J.M. Marinas, J.M.<br>Moreno, J.R. Ruiz, F.J. Urbano  | 307 |
| P-104 | Obtención de pilares de sílice mediante estructuración con tensoactivos en fosfato de circonio<br>J. Jiménez Jiménez, E. Rodríguez Castellón, P. Maireles Torres, A. Jiménez<br>López   | 309 |

| P-105 | Catalizadores de vanadio soportados sobre sílice mesoporosa para la deshi-<br>drogenación oxidativa (DHO) de propano<br><i>M.G. López Olmo, J. Santamaría González, P. Maireles Torres, R. Moreno</i><br><i>Tost, E. Rodríguez Castellón, A. Jiménez López</i> | 311 |
|-------|--|-----|
| P-106 | Pervaporación con membranas de zeolitas resistentes en medio ácido para<br>desplazar el equilibrio en reacciones catalíticas de esterificación<br>A. Navajas, R. Mallada, C. Téllez, J. Coronas, M. Menéndez, J. Santamaría                                    | 313 |
| P-107 | Obtención de CO/H <sub>2</sub> mediante reformado catalítico seco de propano<br>A. Collados, C. Herrera, A. García Crespillo, M.A. Larrubia, L.J. Alemany  | 315 |
| P-108 | Deshidrogenación oxidativa de propano a propeno sobre catalizadores<br>CrOx/MCM-41<br>D. Fuentes Perujo, J. Santamaría González, E. Rodríguez Castellón, P.<br>Maireles Torres, A. Jiménez López   | 317 |
| P-109 | Síntesis y caracterización de zeolitas sobre monolitos de cordierita<br>M.A. Ulla, R. Mallada, J. Coronas, L. Gutiérrez, E. Miró, J. Santamaría  | 319 |
| P-110 | Preparación de catalizadores de óxidos de manganeso soportados por técnicas<br>de sol-gel<br><i>M. Larre, I. Barrio, M. Sánchez, M. Montes</i>   | 321 |
| P-111 | Estudio de electrocatalizadores Pt-Ru/C por microcalorimetría de quimisorción<br>de CO<br>Y. Zhang, A. Maroto Valiente, I. Rodríguez Ramos, A. Guerrero Ruiz   | 323 |
| P-112 | Preparación de soportes catalíticos a partir de residuos de acerías <i>M.I. Domínguez, M.A. Centeno, J.A. Odriozola</i>  | 325 |
| P-113 | Caracterización de nanotubos y nanofibras de carbono preparadas por descomposición catalítica de acetileno en un reactor de lecho fluidizado <i>M. Pérez Cabero, A. Guerrero Ruiz, I. Rodríguez Ramos</i>  | 327 |
| P-114 | Influencia del contenido metálico en la isomerización de n-octano sobre<br>catalizadores basados en zeolita beta aglomerada<br>J.L. Valverde, P. Sánchez, A. Funes, J.J. Fernández, M.J. Ramos   | 329 |
| P-115 | Níquel soportado sobre sílice mesoporosa pura y dopada con circonio como<br>catalizadores para la hidrogenación de nitrilos<br>A. Infantes Molina, J. Mérida Robles, P. Braos García, P. Maireles Torres,<br>E. Rodríguez Castellón y A. Jiménez López         | 331 |



### **COMUNICACIONES PLENARIAS**

### HACIA UN DISEÑO RACIONAL DE CATALIZADORES

Prof. Dr. Avelino Corma Canós

#### ZEOLITE CATALYSTS FOR ENVIRONMENTAL CATALYSIS AND FINE CHEMISTRY: STUDIES ON THE NATURE AND ACCESSIBILITY OF THE ACTIVE SITES OF PROTONIC AND COBALT EXCHANGED ZEOLITES

Prof. Dr. Guido Busca, Tania Montanari, Maria Bevilacqua, Carlo Resin

A study of the nature and accessibility of internal and external protonic and cationic sites has been carried out on protonic and partially Co-exchanged FER, MFI and MOR through UV-Vis and FT-IR spectroscopies. Pure and Co-exchanged silica-alumina has also been investigated for comparison.

In particular the adsorption of differently hindered nitriles (acetonitrile, propionitrile, isobutironitrile, pivalonitrile, diphenylpropionitrile, benzonitrile and ortho-toluonitrile) gives information on the location and accessibility of the protonic and cationic sites.

The external surface of H-FER, H-MFI, and H-MOR carries terminal silanols and strong Lewis sites. Terminal silanols present wide heterogeneity with respect their Brønsted acidity also in relation to the zeolite structure. Bridging Si-(OH)-Al exist at the internal channel surface only of H-FER, H-MFI and H-MOR and are stronger Brønsted acids than the external terminal silanols. The distinction of the bridging Si-(OH)-Al sites located in center of the main channels, at the mouth and in the interior of the side pockets of H-MOR can be obtained. Extraframework material is mainly located at the internal channel surface of H-MFI and in the side pockets of H-MOR. Ionic exchange procedure was exactly the same for the three zeolites.

UV-Vis spectra recorded after outgassing at 773 K have evidenced the presence of low coordination  $\text{Co}^{2^+}$  sites in all outgassed Co-containing samples. However, they show that the sites located in the zeolite cavities cannot be distinguished from those located at open surfaces.

Benzonitrile enters only the main channels of H-MOR and Co-H-MOR, while it is not able to enter the mouths of the side pockets. Benzonitrile also enters the channels of H-MFI and of Co-H-MFI. Ortho-toluonitrile enters the main channels only of H-MOR but does not enter the main channels of Co-H-MOR. Similarly it enters slowly the channels of H-MFI but does not enter those of Co-H-MFI. So it provides evidence for the narrowing of the pores of MOR and MFI by Co exchange. Both nitriles do not enter at all the channels of H-FER and Co-H-FER but provide evidence of the location of Co ions at the outer surface. In all cases terminal silanols and Lewis sites are located at the external surfaces while the strongly acidic bridging OHs are exclusively located at the interior of the cavities. In the case of Co-H-zeolites  $Co^{2+}$  ions are distributed between internal and external surfaces.

The extent of exchange of the internal OH's roughly depends directly on the size of the cavity, so being increasing in this sense FER < MFI < MOR and MOR (side pockets) < MOR (main channels). The data also show that, at least in the case of MFI, cation exchange essentially occurs at the mouth

### CONVERTING POLLUTION TO PROFITS: "MODERN ALCHEMY"

Prof. Dr. Israel E. Wachs and Sukwon Choi

The pulp and paper industry is 3<sup>rd</sup> among various industries in terms of total pollutant releases, and is the largest source of NOx emissions. Wood pulping processes are generally classified into 3 categories, mechanical (10%), semi-chemical (6%) and chemical pulping (84%). More than 80% of the total wood pulp manufactured in the U.S. is from Kraft mills, which uses sodium-based alkaline pulping chemicals (sodium sulfide, and sodium hydroxide). Pulping processes are the major source of environmental impacts in the pulp and paper industry that mostly occur at the pulping and bleaching stages where the majority of chemical inputs occur. 87% of the releases are to the air, 10% to water, and 2% is disposed on land. This release profile differs from other TRI industries which average approximately 93% to air, 6% to land, and 1% to water. A larger proportion of water correlates with water intensive nature of the pulp and paper industry. where a typical mill requires 10 million gallons of influent water per day and will produce the corresponding amount of effluent. Methanol accounts for approximately 50% of total air releases, a by-product of the pulping process. Other major air released toxic chemicals include a variety of chlorinated compounds, sulfuric acid, and methyl ethyl ketone, which all originate in the bleaching stage. Methanol also accounts for approximately 40% of the water releases by pulp and paper facilities. Air pollution regulations are primarily concerned with the minimizing particulates, odor caused by TRS (totally reduced sulfur) compounds, ground-level ozone precursors (NOx), acid rain, and smog. Current methods of pollution control include destruction of VOCs (alcohols, terpenes, and phenols) by incineration, removal of particulate matter via electrostatic precipitators, cyclone separators, venture scrubbers, and removal of molecular form pollutants by adsorption, i.e. dry/wet scrubbing.

Two new processes are presented as examples of converting waste streams from the pulp and paper industry to value-added products. The first process, developed at Lehigh, involves conversion of typical waste streams (non-condensable stream of the stripper overhead gas) from Kraft pulp mills to value-added products (formaldehyde,  $H_2SO_4$ , terpenes), while achieving significant reduction of air emissions. For North America, this novel catalytic process would eliminate  $SO_2$  emissions by ~13,000 tons/year, reduce  $CO_2$  emissions by ~6,500 tons/year as well as smaller amounts of NOx emissions. In addition, the exothermic oxidation reactions generate process heat that can be used elsewhere in the mills and the valuable chemicals can produce revenues of approximately \$500,000-1,000,000 per year/plant.

The second process is shown to convert relatively low-grade waste cellulosic by-products from paper mills (paper mill sludge) to levulinic acid, a versatile chemical that is an intermediary to several other products. Levulinic acid currently has a high market price because of expensive starting materials required for its production.

Most important of all, the two environmentally benign process examples yield *valuable chemicals that are produced from renewable resources* - - trees rather than fossil fuels.

### CATALYTIC COMBUSTION FOR GAS TURBINE APPLICATIONS

Prof. Dr. Pio Forzatti

In a GT compressed air and fuel are mixed and then combusted in a flame that results in a localised high temperature around 1800°C with associated NO<sub>x</sub> formation. The hot gases are cooled with bypassed air to reduce the temperature for delivery to the turbine inlet in the range from 1200 to 1500°C and then they expand and drive the turbine. The technology currently practiced to control the NO<sub>x</sub> emissions from industrial gas turbines involves either water/steam injection or lean premixed combustion. Many installations in the USA include a SCR unit to meet the stringent regulations. Dry Low NO<sub>x</sub> (DLN) systems deliver NO<sub>x</sub> emission levels of 15-20 ppm respectively, the latest advanced version of these systems being designed for 9 ppm. Further significant reduction in NO<sub>x</sub> emissions via the DLN approach may be precluded by flame stability problems.

In a catalytic flame-less combustor the fuel-air mixture is ignited over the catalyst, the combustion is completed at lower temperatures, and the combustor outlet temperature is in the range from 1100 to 1500°C, right for delivery to the turbine inlet. Catalytic combustion for gas turbines is an environmentally driven technology that offers a number of advantages, including ultra-low single digit emissions of NO<sub>x</sub>, CO and unburned hydrocarbons, stable combustion outside the flammability region, no risk of blow-out, lower pressure dynamics during combustion, negligible efficiency loss compared to gas turbines with conventional flame combustion systems, and lower cost.

Catalytic combustion for gas turbines has been originally proposed in the early seventies and has been under development during the last 30 years. However only very recently this technology has been proved to be viable in commercial gas turbine service. The first commercial unit of a 1.5 MW gas turbine equipped with a XONON catalytic combustion system has been completed and put into operation on November 2002 by Kawasaki Gas Turbines Americas and Catalytica Energy Systems Inc. at a State of California facility in Eldridge (USA). The XONON catalytic combustion system utilises a lean premix pre-burner, two catalyst stages and a downstream section where gas-phase combustion is accomplished to complete the burn out of methane and CO.

In this paper a review of the status and perspectives of this technology is provided. First the development activities of catalytic combustion systems carried out in the last few years are reported. Then the relevant characteristics of supported PdO materials, that represent the catalysts of choice for the combustion of natural gas in gas turbines, are ddressed, including the features of the PdO-Pd transformation, its relevance to methane combustion, and the mechanism and the kinetics of the reaction over PdO catalysts. Next the use of mathematical modelling as a tool for the design and analysis of catalytic combustor is discussed. Then a novel fuel-rich approach to catalytic combustion for gas turbines is illustrated. According to this approach in the first stage fuel is mixed with air to form a fuel-rich mixture that is reacted over the catalyst to produce partial oxidation products and also total oxidation products. In the second stage the reaction products are rapidly mixed with excess air and then burned to completion downstream in a low temperature stabilised homogeneous flame. The system is called "Rich Catalytic/Lean-burn", or RCL combustion. Finally the perspectives of this technology are briefly outlined.

Prof. Dr. José Luis García Fierro



### **COMUNICACIONES ORALES**
<u>Andrés Peluso</u>, Izaskun Barrio, Mario Montes Grupo de Ingeniería Química, Facultad de Químicas, UPV/EHU, P<sup>o</sup>Manuel de Lardizábal 3, 20018 San Sebastián. qppmoram@sc.ehu.es \*Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr J. Ronco"(CINDECA) UNLP 47 N°257, La Plata, Argentina

#### Introducción

La oxidación catalítica aparece como alternativa eficaz en la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COVs). Entre los métodos de preparación de catalizadores se encuentra la precipitación-depósito en el que se precipita la fase activa directamente sobre la superficie del soporte por nucleación heterogénea. La precipitación se lleva a cabo habitualmente por variación del pH<sup>1</sup>. Una variante del método es el empleo de un agente redox. En el trabajo realizado se ha empleado el KMnO<sub>4</sub> como sal precursora y su reducción se ha llevado a cabo mediante dos métodos diferentes: en medio acuoso por cationes Mn<sup>2+</sup> previamente depositados sobre la superficie de la alúmina, y en medio acetónico por la adición de etanol para producir la reducción del permanganato sobre los centros ácidos de la superficie de la alúmina<sup>2</sup>.

El objetivo del trabajo es preparar catalizadores de óxidos de manganeso sobre monolitos metálicos preparados a partir de aluminio anodizado<sup>3</sup>, y probarlos en la oxidación completa de acetona.

### Experimental

En el primero de los métodos se sumergió un monolito en una disolución de 20 ml. de  $Mn(NO_3)_2$ '4H<sub>2</sub>O 1M durante 5 minutos. El proceso se lleva a cabo en ultrasonidos con objeto de introducir el  $Mn^{2+}$  en los poros del soporte. Posteriormente se introduce el monolito secado en una disolución de 20ml. de KMnO<sub>4</sub> 0.5M durante 5 minutos en ultrasonidos.

En el segundo de los métodos se disuelve el KMnO<sub>4</sub>, en acetona y se pone en contacto con el catalizador. Se añade la cantidad estequiométrica de etanol necesaria para la reducción del permanganato a  $MnO_2$  según la reacción:

 $3 \text{ CH}_2\text{-}\text{CH}_2\text{OH} + 2 \text{ KMnO}_4 \rightarrow 3 \text{ CH}_2\text{-}\text{CHO} + 2 \text{ MnO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ KOH}$ 

En ambos casos una vez realizada la impregnación se seca con aire a 120°C y se calcina 2 horas a 500°C.

La caracterización textural se llevó a cabo mediante el empleo de adsorción de  $N_2$  (Micromeritics ASAP 2000), y para el análisis de las fases cristalinas formadas se empleó difracción de rayos X (Philips PW 1729). La actividad catalítica se evaluó mediante la reacción de oxidación total de acetona a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, con un programa de temperatura variando entre 100 y 500°C con una rampa de 2.5°C/min, con una concentración de acetona de 145, 230, 380 y 525 ppm.

### Resultados

Los datos de la tabla muestran las diferencias en las propiedades texturales en los monolitos impregnados mediante las dos técnicas. En el monolito impregnado por el método 1 ( $Mn^{2+}/agua$ ) se consigue depositar mucha menos cantidad de óxido que

empleando el método 2 (etanol/acetona). En el primer caso llega a producirse un ligero aumento de la superficie específica, sin embargo se produce una considerable disminución en el diámetro de poro. Por el contrario, con el segundo método la superficie específica disminuye ligeramente, pero se mantiene el tamaño de poro. Imágenes de SEM sugieren la formación de una gruesa costra de MnO<sub>2</sub> por el método 1 y una fina capa sobre la superficie en el método 2.

| Monolito                    | Óxido depositado | SBET      | Vp     | dp  |
|-----------------------------|------------------|-----------|--------|-----|
|                             | (mg)             | $(m^2/g)$ | (cc/g) | (Å) |
| M1                          |                  | 44        | 0,21   | 144 |
| M1 (Mn <sup>++</sup> /agua) | 12,0             | 60        | 0,19   | 74  |
| M2                          |                  | 46        | 0,21   | 186 |
| M2 (etanol/acetona)         | 49,3             | 38        | 0,17   | 178 |

Respecto a la actividad catalítica que presentan estos catalizadores, se ha estudiado el efecto de la concentración de COV en el caso del monolito preparado a partir del primer método (Mn<sup>2+</sup>). En la Figura 1 se observa como aumenta la temperatura necesaria para eliminar la acetona al aumentar su concentración.





Figura 1-. Comparación de la actividad catalítica Figura 2-. Comparación de la actividad catalítica para diferentes concentraciones de COV.

de los catalizadores preparados por los distintos métodos.

En la Figura 2 se muestran los resultados de la comparación de los distintos métodos de impregnación de monolitos para una misma concentración de COV. Se observa una mayor actividad del monolito preparado por el método 2 probablemente debida a una mayor cantidad y mejor dispersión de la fase activa.

### Agradecimientos

Los autores agradecen al Subprograma V del CYTED (Red V.C) la ayuda concedida a Andrés Peluso para su estancia en la UPV y a la UPV/EHU la subvención General a Grupos Consolidados (9/UPV00221.215-14499/2002).

### Bibliografía

(1) J.W. Geus, A.J. Dillen "Preparation of supported catalysts by deposition-precipitation" en "Preparation of solid catalysts" G.Ertl, H.Knözinger, J.Weitkamp (eds), Wiley-VCH (1999) Germany (2) S.Lai, D.G.Lee; Tetrahedron 58 (2002) 9879-9887

(3) N. Burgos, M. Paulis and M. Montes; J. Mat. Chem. 13 (2003)

O01

## CATALIZADORES TITANOPOLISILOXANOS EN LA EPOXIDACIÓN DE ALQUENOS CON HIDROPRERÓXIDOS ORGÁNICOS. INFLUENCIA DE LOS PRECURSORES

<u>G. Blanco Brieva</u>, J. M. Campos Martín, y J. L. G. Fierro Inst. de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, c/ Marie Curie, s/n, Cantoblanco, 28049 Madrid http://www.icp.csic.es/eac.index.htm

## Introducción

Una de las etapas claves en los procesos industriales de obtención de epóxidos, es la epoxidación de olefinas con hidroperóxidos en fase líquida. Esta reacción se puede realizar con diversos catalizadores homogéneos y heterogéneos. Como catalizadores homogéneos se emplean generalmente compuestos organometálicos de metales de transición, usualmente de vanadio y molibdeno [1]. Como catalizadores heterogéneos se pueden citar, los compuestos de titanio en coordinación tetraédrica cómo Ti/SiO<sub>2</sub>, Ti-MCM-41 y Ti $\beta$  [2-4]. Se sabe que el centro activo en estos catalizadores, es el titanio (IV) coordinado tetraedricamente con iones O<sup>2-</sup> [5], por lo que se hace imprescindible aplicar un método de preparación idóneo para obtener un catalizador con el titanio tetraédrico. Una alternativa es la utilización de compuestos de titanio solubles, como los titano-polisiloxanos [6,7]. Con este tipo de compuestos se podría alcanzar una elevada selectividad a epóxido sin la pérdida de conversión.

En este trabajo, se han estudiado compuestos titano-polisiloxanos como catalizadores de epoxidación de olefinas y la influencia de los precursores empleados sobre su comportamiento en la reacción de epoxidación de olefinas con hidroperóxidos orgánicos.

## Experimental

La preparación de los catalizadores titano-polisiloxanos se ha realizado de la siguiente forma: en un matraz de 250 ml se adicionan 1.25 mmol de precursor de titanio(IV) sobre 100 ml de tolueno bajo atmósfera de nitrógeno y la solución se agita durante 15 minutos. A continuación se añaden 50 mmol de precursor de silicio y gota a gota 6 ml de agua durante 2 h. Cuando se usan precursores halogenados se adicionan 80 mmol de carbonato sódico para neutralizar el HCl formado durante el proceso de hidrólisis. El exceso de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> se separa mediante centrifugación. En todos los casos el disolvente orgánico se elimina por evaporación a vacío a 363 K. Se prepararon polisiloxanos sin adicionar precursor de titanio en tolueno para realizar una comparación con los catalizadores.

El contenido de titanio se determinó por ICP-AES. El peso molecular de los polisiloxanos se determinó mediante GPC. Los espectros IR de los sólidos disueltos en KBr al 10% se registraron con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>. Los catalizadores polisiloxanos, disueltos en D<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> se analizaron por RMN. La composición y estado químico se determinaron por espectroscopia fotoelectrónica (XPS). Los espectros XPS se realizaron en un espectrómetro con un analizador semiesférico. Se utilizó el pico C<sub>1s</sub> (BE = 284.9 eV) como patrón interno. Previamente al análisis, las muestras se desgasificaron a temperatura ambiente. Los catalizadores se ensayaron en la reacción de el siguiente: en un matraz de tres bocas se adicionan 45 g de 1-octeno y 33 g de una disolución del 33% en peso de hidroperóxido de etilbenceno (obtenida de Repsol-YPF), esta mezcla se calentó a 393 K y se adicionó el catalizador (0.3 g). El contenido de EBHP se analiza por iodometría inversa, mientras que los demás compuestos orgánicos se analizan por cromatografía de gases, utilizando un cromatógrafo de gases con una columna capilar HP-WAX y un detector tipo

FID. Previamente al análisis cromatográfico las muestras se tratan con trifenilfosfina para la descomposición cuantitativa (1:1) y selectiva del EBHP a 1-feniletanol.

### Resultados y discusión

Se observaron diferencias importantes en las propiedades físicas de los polisiloxanos obteniéndose algunos en fase sólida, algunos en forma de líquido muy viscoso y otros como líquidos muy fluidos. Estas propiedades se deben a las diferencias de peso molecular de los compuestos preparados, observación que se comprobó por las medidas de GPC. Otro hecho a destacar es que los Ti-polisiloxanos presentaron un peso molecular mayor que los correspondientes polisiloxanos sin titanio. Este efecto se atribuye a que los alcóxidos y haluros de titanio son muy buenos catalizadores de esterificación, por lo que facilitan la reacción entre grupos Si-OH y R-O-Si y aumentan el tamaño de la cadena del polisiloxano. Se observó que la incorporación de titanio a los titanopolisiloxanos con precursor halogenado de silicio depende en gran medida de la naturaleza de los precursores de titanio empleados. Puesto que la reactividad de los precursores de titanio frente a la hidrólisis, sigue el orden:  $TiCl_4 >> Ti(EthexO)_4 > Ti(iPrO)_4$ , y el tetracloruro de titanio que presenta una reactividad frente a la hidrólisis muy similar a la del feniltriclorosilano este fue el que dio lugar a una mayor incorporación de titanio al sólido obtenido. La menor reactividad frente a la hidrólisis de los precursores alcóxidos de titanio, puede provocar la hidrólisis por separado del precursor de titanio y de silicio, con la consiguiente perdida de titanio con carbonato sólido presente durante la hidrólisis. Este efecto no se detectó cuando el precursor de silicio empleado fue el feniltrimetoxisilano, posiblemente porque este precursor al presentar una velocidad de hidrólisis más lenta que el feniltriclorosilano enmascara las diferencias de velocidad de hidrólisis de los precursores de titanio.

Los espectros IR de los Ti-polisiloxanos presentaron una banda de absorción próxima a 918 cm<sup>-1</sup> con una intensidad proporcional a la cantidad de titanio en el catalizador. Por otra parte, el empleo de diferentes precursores de silicio también produjo un cambio en los espectros IR. Aunque el preparado con feniltriclorosilano mostró únicamente la formación de polímeros con terminaciones -OH, los polímeros preparados con precursores alcóxidos revelaron la presencia de terminaciones –OR. Esto indica que se ha producido la hidrólisis incompleta de los precursores, este efecto fue mucho más marcado cuando se empleó feniltrietoxisilano. Estas observaciones se confirmaron mediante medidas de RMN de los compuestos disueltos en D<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>. Estos efectos son debidos a que los alcoxidos presentan una velocidad de hidrólisis más lenta que el feniltriclorosilano.

Los catalizadores que presentaron una mayor actividad catalítica fueron los que incorporaron un mayor porcentaje de titanio. Los polisiloxanos que presentaron un menor grado de hidrólisis, preparados con feniltrietoxisilano, prácticamente fueron inactivos. La selectividad a epóxido se vio influenciada por la naturaleza del precursor de titanio empleado.

### Agradecimientos

Se agradece el apoyo financiero de Repsol-YPF para el desarrollo de este trabajo.

## Referencias

- [1] R. A. Sheldon, J. Mol. Catal., 7, 107, 1980.
- [2] H. P. Wulf y F. Wattimena, Shell Oil Company, US 4367342, 1983.
- [3] T. Maschemeyer, F. Rey, G. Sankar y J. M. Thomas, Nature, 378, 159, 1995.
- [4] M. A. Camblor, M. Constantini, A. Corma, L. Gilbert, P. Esteve, A. Martinez y S. Valencia, Chem. Commun., 1339, 1996.
- [5] B. Notari, Stud. Surf. Sci. Catal., **37**, 413, 1988.
- [6] C. S. Bell y H. P. Wulf, US 38735780, 1975.
- [7] G. Blanco Brieva, J. M. Campos-Martin, M. P. de Frutos y J. L. G. Fierro, Chem. Commun., 2228, 2001.

## ALUMINOSILICATOS MESOPOROSOS CON ALTA ACTIVIDAD CATALITICA PREPARADOS A PARTIR DE PRECURSORES DE ZEOLITAS

J. Agúndez<sup>1</sup>, I. Díaz<sup>1</sup>, T. Blasco<sup>2</sup>, C. Márquez-Álvarez<sup>1</sup>, E. Sastre<sup>1</sup> y J. Pérez-Pariente<sup>1</sup> <sup>1</sup>Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/ Marie Curie s/n. Cantoblanco. 28049-Madrid <sup>2</sup>Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC, Avda. de los Naranjos s/n 46022 Valencia Correo Electrónico: jperez@icp.csic.es

Se han preparado materiales de tipo aluminosilicatos mesoporosos a partir de disoluciones que contienen precursores de zeolitas. Se ha evaluado su actividad catalítica en función de distintos parámetros de síntesis en la isomerización de m-xileno, siendo ésta mayor que la de Al-MCM-41 convencional y próxima a la de las zeolitas puras.

#### Introducción

Los materiales mesoporosos no tienen las limitaciones que presentan las zeolitas para su utilización en procesos donde están involucradas moléculas de tamaño grande. Sin embargo su baja acidez y actividad no permite su empleo como catalizadores en numerosas reacciones de interés industrial. La utilización de siembras de zeolita en la preparación de materiales mesoporosos tipo MCM-41 provoca el aumento de su estabilidad térmica lo cual se atribuye a la generación de un cierto orden estructural en las paredes de estos materiales (1). Los materiales mesoporosos preparados con siembras de zeolita beta (2) son mucho más activos que los preparados por métodos convencionales pero no ocurre de igual forma con aquellos que se preparan a partir de siembras de zeolita ZSM-5 (3) en los que el incremento de la actividad es menor.

Presentamos en este trabajo la preparación de aluminosilicatos porosos ordenados a partir de disoluciones que contienen precursores de faujasita y ZSM-5, para obtener materiales FAU-ZMM y MFI-ZMM, respectivamente, cuya actividad catalítica en la isomerización de m-xileno se aproxima a la de las zeolitas puras mas activas.

#### Experimental

Los precursores de faujasita y ZSM-5 se prepararon según se describe en las referencias 4 y 5 respectivamente, a partir de disoluciones que contienen cationes tetrametilamonio y sílice en el primer caso, y tetrapropilamonio y sílice, en el segundo, tratándolas a temperaturas y tiempos de síntesis adecuados. Sobre el gel de precursor se adicionó una disolución de hexadeciltrimetilamonio (CTA) y esta mezcla se calentó a tiempos y temperaturas

(CTA) y esta mezcia se calento a tiempos y temperaturas seleccionados. Los sólidos resultantes, lavados y secos, se calcinaron a una temperatura de 550°C en flujo de N<sub>2</sub> durante 1 hora y en flujo de aire durante 6 horas más. Los materiales fueron caracterizados mediante DRX, TEM/EDX, adsorción de N<sub>2</sub>, ATG, análisis químico y MAS-RMN de <sup>27</sup>Al y <sup>29</sup>Si. Se ha determinado la actividad catalítica de las muestras calcinadas en la isomerización de m-xileno, utilizando un reactor tubular de lecho fijo a una temperatura de 400°C y utilizando una relación molar N<sub>2</sub>/m-xileno de 4. Los productos de la reacción se analizaron por cromatografía de gases.

#### Resultados y discusión

Se ha estudiado la influencia de los distintos parámetros de síntesis tanto en la preparación de los



**Figura 1**. Difractograma de rayos X de una muestra preparada a partir de un precursor de zeolita ZSM-5 (MFI-ZMM).

precursores de zeolitas como en la del gel de CTA. En general, se observa mediante DRX que los materiales MFI-ZMM presentan un pico a ángulo bajo y no presentan picos de difracción correspondientes a fase zeolítica (Fig. 1). Las muestras de FAU-ZMM preparadas a distintas temperaturas presentan difractogramas de RX característicos de materiales MCM-41, con disminución de la constante de celda unidad al aumentar la temperatura de síntesis. Al calcinar se observa un solo pico (Fig. 2) cuya intensidad aumenta con la temperatura de síntesis. Tampoco presentan picos de difracción correspondiente a fase zeolítica para temperaturas de síntesis menores de 175°C.

La isoterma de adsorción de  $N_2$ confirma la existencia de mesoporosidad con un area superficial alta en todos los casos. Las muestras FAU-ZMM presentan microporosidad asociada y el volumen de microporo calculado por el método t-plot se incrementa al aumentar la temperatura de síntesis.

Las imágenes de TEM revelan un alto grado de ordenamiento hexagonal de los poros en el caso de la FAU-ZMM y menor en el caso de la MFI-ZMM.

Se ha determinado la actividad catalítica de algunas muestras seleccionadas preparadas con



**Figura 3**. Actividad catalítica de muestras seleccionadas preparadas con precursor de zeolita FAU (FAU-ZMM; Si/Al=2,7-3,5) y zeolita ZSM-5 (MFI-ZMM; Si/Al=34) comparada con muestras de referencia: USY ( $a_0=2,428$  nm); ZSM-5 (Si/Al=25) y Al-MCM-41 (Si/Al=5,9).



#### Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación de este trabajo a la CICYT (Proyecto MAT2000-1167-C02-02).

#### Referencias

1. Y. Liu, W. Zhang y T.J. Pinnavaia, Stud. Surf. Sci. Catal., 2001, 135, 1337

2. Z. Zhang, Y. Han, L. Zhu, R. Wang, Y. Yu, S. Qiu, D. Zhao, F-S. Xiao, Angew. Chem. Int. Ed., 2001, 40, 1258

3. Y. Liu, W. Zhang y T.J. Pinnavaia, Angew. Chem. Int. Ed., 2001, 40, 1255

4. Pat. Appl. ES200201821; J. Agúndez, I. Díaz, C. Márquez-Álvarez, J. Pérez-Pariente y E. Sastre, Chem. Comm., 2003, 150

5. Pat. Appl. ES200202509



Orales

**Figura 2**. Difractograma de rayos X de una muestra preparada a partir de un precursor de zeolita FAU (FAU-ZMM) a una temperatura de 150°C sin calcinar (A) y calcinada (B).

O04

V.A. de la Peña O'Shea, J.L.G. Fierro Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC) C/Marie Curie s/n Cantoblanco, 28049 Madrid

## Introducción

Los combustibles derivados del fraccionamiento del petróleo desempeñan un papel esencial en el esquema energético en todos los países desarrollados. Después de medio siglo de explotación intensiva, las reservas de petróleo se encuentran en la actualidad estabilizadas mientras que las de gas natural siguen creciendo. Ante esta situación, la interconversión del gas natural en hidrocarburos de cadena larga puede incrementar la disponibilidad de fracciones de hidrocarburos. Este concepto de transformación del gas natural en hidrocarburos limpios se empezó a tener en cuenta a lo largo de los últimos cinco años bajo una denominación simple "Gas-to-Liquids" (GTL), que comprende una tecnología catalítica en dos etapas: una primera de producción de gas de síntesis por reformado del gas natural con vapor de agua, y una segunda de transformación del gas de síntesis en hidrocarburos de cadena larga. Otro incentivo proviene de consideraciones medio-ambientales. Las restricciones impuestas por las Enmiendas a la Ley del Aire Limpio (Clean Air Act Amendments, CAAA) de 1990, obligaron a la industria del refino a reducir los niveles de heteroátomos (S,N) y de poliaromáticos mediante las gasolinas reformuladas.

Conforme a esta línea, el proceso de producción de hidrocarburos a partir de gas de síntesis (síntesis Fischer-Tropsch), ha recibido en los últimos años un nuevo impulso en base a su enorme atractivo de obtención de hidrocarburos limpios. Este trabajó se comenzó con el objetivo de preparar sistemas catalíticos que resultasen activos en la reacción de hidrogenación del CO sino que fuesen capaces de formar enlaces C-C y en definita producir hidrocarburos síntéticos limpios de cadena larga a partir de gas de síntesis (CO +  $H_2$ ).

## Experimental

Se prepararon varios catalizadores bimetálicos de hierro y cobalto, soportados en sílice y en titania. El contenido de cobalto se fijó en 10% en peso y el contenido de hierro se mantuvo en dos niveles 1 y 5% en peso, respectivamente). La preparación se realizó mediante impregnación de los soportes SiO<sub>2</sub>, S<sub>BET</sub> m<sup>2</sup>/g y TiO<sub>2</sub>, S<sub>BET</sub> m<sup>2</sup>/g) con disoluciones acuosas de los nitratos correspondientes. El exceso de agua se eliminó en rotavapor y los impregnados se secaron a 110 oC. Posteriormente se calcinaron en aire a 500 oC durante 4 h. La denominación es 10CoxFeS y 10CoxFeT, donde x es el contenido de hierro (1 o 5 %) y S o T hacen referencia a la sílice o titania. La textura de los catalizadores se determinó a partir de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K y la estructura mediante las técnicas de reducción a temperatura programada (TPR), la difracción de rayos-X (XRD). La naturaleza de las especies químicas superficiales y la dispersión relativa sobre los soportes se determinaron mediante la espectroscopia fotoelectrónica de emisión (XPS) y las fases de hierro mediante la espectroscopía Mössbauer.

La actividad de los catalizadores en la reacción FT se determinó en reactores de lecho fijo y de tanque agitado diseñados para operar en condiciones de alta presión (50 bar). Los reactantes CO e  $H_2$ , junto a inerte ( $N_2$ ) se alimentaron por líneas individuales y los flujos se controlaron mediante reguladores de flujo másico. Los equipos incorporaron un cromatógrafo de gases equipado con

detectores TCD y FID para análisis de alimentación y productos. Para cada catalizador se determinó el grado de conversión de CO y la selectividad a los distintos productos en función de la temperatura de reacción. También se determinó la influencia de la presión total y la metodología de activación de los catalizadores sobre la velocidad de reacción y la selectividad a los distintos productos.

## **Resultados y Discusión**

La difracción de rayos-X de los catalizadores mixtos únicamente presentaron las dos fases de los óxidos puros sin que se observara la aparición de óxidos mixtos de hierro-cobalto. Por el contrario, en los difractogramas de las muestras reducidas en hidrogeno, se encontraron los picos característicos de aleaciones hierro-cobalto tanto el sistema 10CoxFeS como en el 10CoxFeT. En los catalizadores 10CoxFeT (x=1,5) se observaron, además, las líneas de difracción características de titanato de hierro, lo que es indicativo de una interacción fuerte en el óxido de hierro y el TiO<sub>2</sub>.

Los perfiles de reducción a temperatura programada resultaron muy diferentes, dependiendo del contenido de hierro y del tipo de soporte. Los catalizadores monometálicos 10CoS y 10CoT mostraron que la reducción del cobalto ocurre en dos etapas bien diferenciadas, con picos muy estrechos e intensos. En cambio en los monometálicos de hierro 10FeS y 10FeT aparecieron picos muy anchos, de escasa intensidad y de naturaleza compleja. Los perfiles TPR de los sistemas bimetálicos aparecieron bastante ensanchados y los máximos de consumo de H<sub>2</sub> se desplazaron hacia temperaturas mas elevadas, tanto más cuanto mayor era el contenido de Fe. El estudio cuantitativo del consumo de H<sub>2</sub> en estos sistemas bimetálicos indicó que si bien la reducción del Co es cuantitativa a Co<sup>o</sup>, el óxido de hierro se reduce parcialmente. Estas observaciones indican que existe una interacción entre ambos metales lo que se traduce en una variación en la reducibilidad de los óxidos de Co y de Fe. Además, en los catalizadores soportados sobre TiO<sub>2</sub>, se desarrolla la interacción fuerte metal-soporte (SMSI), lo que también dificulta la reducción de los precursores calcinados.

Se llevó a cabo un estudio detallado de los catalizadores reducidos mediante las técnicas espectroscópicas XPS y Mössbauer. Los resultados, y particularmente los obtenidos con la espectroscopia Mossbauer, confirmaron la presencia de una fase bimetálica FeCo reducida [1]. Además, las energías de ligadura de los niveles  $Co2p_{3/2}$  y  $Fe2p_{3/2}$  indicaron que existe una interacción muy fuerte de los óxidos de Fe y Co con la superficie del TiO<sub>2</sub>.

Los resultados de la reacción de hidrogenación de CO en los sistemas 10CoxFeS indicaron que el catalizador 10CoSi presenta baja velocidad de reacción y baja selectividad a alcoholes pero una elevada selectividad a hidrocarburos  $C_{5+}$ . La actividad del catalizador 10Co5FeS fue similar, aunque aumentó la selectividad a alcohols ( $C_{3+}$ OH) se incrementó sustancialmente (15%). La selectividad a  $C_{3+}$ OH resultó incluso superior (29%) en el sistema bimetálico 10Co1FeS.

## Referencias

[1] V. de la Peña O'Shea y J.L.G. Fierro, Catal. Lett. (2003), en prensa.

# ESTUDIO DEL EFECTO TEMPLATE DE VARIAS AMINAS BENCÍLICAS EN LA SÍNTESIS DE AIPOS Y SAPOS

L. Gómez-Hortigüela<sup>a</sup>, T. Blasco<sup>b</sup> y J. Pérez-Pariente<sup>a</sup>. <sup>a</sup>Instituto de Catálisis y Petroleoquímica. C/ Marie Curie s/n. Campus Cantoblanco 28049 Madrid. España. <sup>b</sup>Instituto de Tecnología Química. UPV-CSIC. Avda de los Naranjos s/n. 46022 Valencia. España. e-mail:jperez@icp.csic.es.

Se han sintetizado materiales tipo AlPO y SAPO usando varias aminas bencílicas como templates. El tipo de fase cristalina, el grado de cristalinidad, el tamaño y la morfología de cristal así como la distribución de Silicio varía según se use una u otra amina.

# Introducción

Los aluminofosfatos microporosos cristalinos representan una nueva generación de óxidos microporosos alternativos a las zeolitas, proporcionando nuevas estrucuturas microporosas formadas por canales y cavidades, muchas de las cuales no tienen análogos conocidos en zeolitas<sup>1</sup>. Además, existe la posibilidad de introducir gran cantidad de elementos adicionales en la red inorgánica, lo cual constituye la base para su uso como catalizadores.

La síntesis hidrotérmica de este tipo de materiales se basa en el efecto "*template*", es decir, en la interacción que se produce entre una molécula orgánica que actúa como plantilla y la red inorgánica que se está construyendo. Por tanto, el estudio de esta interacción entre el template y la red es esencial para entender la síntesis de estos aluminofosfatos, así como sus distintas topologías y composiciones. Además también influye decisivamente en la introducción de heteroátomos en la red, que son los que finalmente proporcionarán propiedades catalíticas al material, influyendo tanto en la cantidad que entra como en la distribución de los mismos. La sustitución de Silicio en el material tiene lugar a través de dos mecanismos, sustitución de un Silicio por un Fósforo (MS2) o de dos Silicios por un Fósforo y por un Aluminio. El primer mecanismo da lugar a Silicios aislados, que son débilmente ácidos, mientras que el segundo da lugar a dominios (islas) de Silicio. La acidez del material, y por tanto sus propiedades catalíticas, dependen el tipo de mecanismo de incorporación.

Con estos objetivos, se ha realizado una exploración sistemática de la influencia de una serie de aminas cíclicas de distintos tamaños sustituidas por un grupo bencílico en la síntesis de aluminofosfatos cristalinos, habiéndose estudiado tanto la naturaleza de las fases obtenidas como la distribución de Silicio en las mismas.

# Experimental

Se prepararon geles de composición R :  $Al_2O_3$  :  $P_2O_5$  : x SiO<sub>2</sub> : 40 H<sub>2</sub>O, donde x era 0 en los geles puramente AlPO y 0,5 en los geles SAPO, y R representa las distintas aminas bencílicas usadas como templates. Los geles fueron introducidos en autoclaves y calentados estáticamente en una estufa a 150 °C entre 1 y 7 días, y los sólidos obtenidos fueron filtrados, lavados y secados. Por último fueron caracterizados por DRX, TGA, análisis químico, SEM/EDX y RMN de estado sólido.

23

#### Resultados y discusión

Se han probado distintas aminas bencílicas, tanto aminas no cíclicas como la dimetilbencilamina (DMBA), que era la única que hasta ahora estaba reportada<sup>4</sup>, como aminas cíclicas, bencilpirrolidina, bencilpiperidina, bencilhexametilenimina, incluso otras mayores como la dibencilpiperazina y el catión dimetildibencilamonio (DBDM). Se encontró que en ausencia de silicio todas ellas conducen a la cristalización de AlPO-



5, fase muy estable formada por canales unidireccionales de 12 miembros, siendo la muestra con bencilpirrolidina la más cristalina (con 1,0 moléculas por celda unidad).

La incorporación de Silicio en la red supone una distorsión de la red AIPO pues estamos introduciendo carga en una red que previamente era neutra. Por tanto, ha de ser más difícil obtener las fases tipo SAPO-5, como de hecho ocurre experimentalmente. Únicamente los templates que mayor interacción tienen con la red permiten la cristalización del SAPO-5. En este caso sólo se ha obtenido SAPO-5 puro con la bencilpirrolidina (la cantidad de Silicio en el sólido oscila entre 6 y 10 %). Las síntesis con bencilpiperidina, bencilhexametilenimina y con dibencilpiperazina dieron lugar a

mezcla de fases de SAPO-5 y mayoritariamente AlPO-C, que es un aluminofosfato hidratado con canales de 8 miembros (esta fase no incorpora el template en los canales). Sin embargo, si en estos geles incorporamos cierta cantidad de la amina libre (sin el grupo bencílico) se evita la cristalización de AlPO-C, obteniendo muestras cristalinas de SAPO-5.

Además, se ha encontrado que tanto el grado de incorporación como la distribución del Silicio en el material depende del template



FIG 1. Espectro de <sup>27</sup>Si MAS-RMN de una muestra de SAPO-5

que se haya usado en la síntesis. Como ejemplo en la figura 1 se presenta el espectro de <sup>29</sup>Si RMN de una de las muestras, donde aparecen tres señales claras a -92, -101 y a -108 ppm. La primera se asigna a entornos de Si (Al)<sub>4</sub>, mientras que las otras 2 se asignan a Si (Al)<sub>4-n</sub> (Si)<sub>n</sub> con n=1-3. Esto parece indicar la presencia de islas pequeñas de Silicio.

### Referencias

- 1. S. T. Wilson, B. M. Lok y E. M. Flanigen, US Patent, 4310440 (1982).
- 2. D. Barthomeuf, Zeolites 14, 394, (1994).
- M. Montoya-Urbina, D. Cardoso, J. Pérez-Pariente, E. Sastre, T. Blasco y V. Fornés, Journal of Catalysis 173, 501-510 (1998).
- 4. A. M. Prakash, S. Unnikrishnan y K. V. Rao, Microporous Materials, 2, 83-89 (1994).

F. J. Pérez-Alonso, M. Ojeda, M. López Granados, P. Terreros y J. L. G. Fierro Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), c/ Marie Curie s/n, Cantoblanco, 28049 Madrid (España).

## Introducción

La síntesis de Fischer-Tropsch (FT) es una ruta muy importante para la obtención de combustibles de alta calidad con un nivel muy bajo de aromaticidad y sin contenido de azufre. Sin embargo, la reacción FT adolece del "inconveniente" de que el espectro de productos obtenidos es muy amplio y variado, consistiendo principalmente en hidrocarburos lineales y 1-alcoholes. En este trabajo se prepararon catalizadores Fe-Ce mediante coprecipitación, y se estudia el efecto del óxido de cerio sobre el comportamiento catalítico de estos sistemas dependiendo de las condiciones de reacción y de los catalizadores utilizados.

#### Experimental

Se preparó una serie de precursores Fe/Ce con proporción atómica 100/0; 95/5; 85/15; 50/50 y 0/100, (etiquetados en adelante como 100Fe, 95Fe, 85Fe, 50Fe y 0Fe) por el método de coprecipitación a partir de una disolución acuosa 1 M de los correspondientes nitratos y usando como agente precipitante una disolución de NH<sub>4</sub>OH (5.6 M). Los catalizadores se calcinaron en aire a 573 K durante 6 h. Las muestras frescas y calcinadas se caracterizaron por diferentes técnicas (DTA y TGA, isotermas de adsorción de N<sub>2</sub>, TPR en H<sub>2</sub>/Ar y CO/He, XRD, espectroscopia Raman, espectroscopia Mössbauer y SEM).

#### Resultados y Discusión



El área específica de los sólidos calcinados mostró un aumento considerable (*Figura 1*), al incorporar Ce en la estructura del catalizador. Este resultado puede deberse a que el Ce inhibe la aglomeración y crecimiento de la ferrihidrita, lo que favorece una fase de hematita final de alta área.

En la *Figura 2* se muestran los difractogramas de Rayos X ( $2\theta = 25$ -38°) de los sólidos calcinados. Para el catalizador 100Fe, se observan los picos de difracción correspondientes

a la fase hematita ( $Fe_2O_3$ ), que desaparecen a medida que aumenta el contenido de Ce, tal como se observa en el sólido 85Fe, en el que apenas aparecen picos de difracción de ningún compuesto. Esta observación sugiere que las fases de óxido de hierro tienen baja cristalinidad o

Ce

amorfas.

de



Figura 2. Difractogramas de RX de los catalizadores Fe-Ce

observándose para el catalizador 50Fe, un desplazamiento de los picos hacia ángulos mas altos como consecuencia la formación de óxidos mixtos Fe-Ce con la consiguiente contracción de la celda unidad de CeO2, debido a la sustitución de los iones Ce<sup>4+</sup> por  $Fe^{3+}(1)$ .

pueden

ser

mayores

originan la fase cúbica de CeO<sub>2</sub>,

incluso

Contenidos

evidencias

mixtos Ce-Fe. En primer lugar, la banda intensa a 460 cm<sup>-1</sup> red del enlace Ce-O (catalizador 0Fe), está desplazada a 450 cm<sup>-1</sup> para el caso del catalizador



Figura 3. Espectros Raman de los catalizadores Fe-Ce

espectroscopia La Raman (Figura 3) aporta acerca de la formación de óxidos correspondiente a una vibración de 50Fe como consecuencia del alargamiento del enlace Ce-O debido a distorsiones producidas en la red por la inclusión del  $Fe^{3+}(1)$ . Por otra parte, el sólido 50Fe presenta una banda a 580- $600 \text{ cm}^{-1}$ característica de vacantes de oxígeno en la red tipo fluorita del CeO<sub>2</sub>, producidas por la sustitución de iones Ce<sup>4+</sup> por iones Fe<sup>3+</sup>. Esta banda es débil, de intensidad similar a la del catalizador 0Fe. Este hecho sugiere que el Fe<sup>3+</sup> no sólo se introduce en la estructura tipo

fluorita del CeO2, ocupando los

sitios del Ce4+, sino también

ocupando los huecos intersticiales de la misma, evitando una vacante de oxígeno. En el caso de los catalizadores 95Fe y 85 Fe se observan las bandas características de la hematita (2), no observándose las asignables al CeO2 ...

Las medidas de actividad catalítica en la hidrogenación de mezclas CO/H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> y CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> se llevaron a cabo en un microrreactor de lecho fijo. Las diferencias obtenidas en los resultados de actividad catalítica se discutirán en función de las características morfológicas y estructurales de las fases de Fe y Ce presentes.

### **Bibliografía**

- 1. G. Li; R. L Smith Jr. y H. Inomata, J. Am. Chem. Soc., 123, (2001), 11091-11092.
- D. L. A. de Faria, S. Venancio Silva y M. T. J. Oliveira, J. Raman Spectrosc., 28, (1997), 873-2. 878.

# CINÉTICA DE FORMACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO DURANTE LA REACCION DE C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> SOBRE CATALIZADORES DE Fe/SiO<sub>2</sub>

 M. Pérez-Cabero<sup>1</sup>, E. Romeo<sup>2</sup>, C. Royo<sup>2</sup>, A. Monzón<sup>2</sup>, I. Rodríguez-Ramos<sup>1</sup>, A. Guerrero-Ruíz<sup>3</sup>
 <sup>1</sup> Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Marie Curie s/n, 28049 Cantoblanco, Madrid, España.
 <sup>2</sup>Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, España.
 <sup>3</sup>Departamento de Química Inorgánica y Técnica, Fac. de Ciencias , UNED, Senda del Rey 9, 28040 Madrid, España.

En la última década, el descubrimiento de los nanotubos de carbono (CNTs) ha traído consigo el desarrollo de un gran número de estudios para determinar sus propiedades y aplicaciones, debido al gran potencial que ofrecen este nuevo tipo de materiales [1]. Sin embargo, todavía quedan bastantes aspectos por dilucidar acerca del mecanismo de su formación y también de su cinética de crecimiento [2]. La teoría mayoritariamente aceptada, propuesta ya por Baker y cols. [3] en los años 1970 para filamentos de carbono, considera una etapa inicial de descomposición del hidrocarburo sobre el metal, y la disolución y difusión del carbono a través de la partícula metálica. Esta fase es la denominada de nucleación de los filamentos. La fase de crecimiento comienza cuando el carbón, al alcanzar la parte de la partícula metálica en contacto con el soporte del catalizador, comienza a precipitar formando el filamento y arrancando a dichas partículas del soporte [2-7]. El crecimiento de los filamentos puede ser a velocidad constante o bien puede producirse la desactivación del catalizador por el encapsulamiento con coque de los agregados metálicos [2,5,7]. En este trabajo se presenta un estudio cinético completo del crecimiento de CNTs mediante descomposición catalítica de acetileno sobre catalizadores soportados de Fe/SiO<sub>2</sub> preparados con diferentes precursores metálicos.

Los catalizadores se prepararon por impregnación en rotavapor. Los precursores del Fe fueron nitrato (1 y 5 % en peso), ftalocianina (1%) y pentacarbonilo (1%). Como soporte se empleó una sílice comercial (Fluka) con un área superficial de 480 m<sup>2</sup>/g. Los catalizadores preparados a partir del nitrato se calcinaron a 450°C durante 16h. Todos los catalizadores se caracterizaron mediante análisis químico, reducción a temperatura programada (TPR), difracción de rayos-X (XRD), volumetría de quimisorción de CO y espectroscopia infrarroja de las especies con CO quimisorbido.

La reacción de descomposición del acetileno se ha llevado a cabo en una termobalanza (CI Electronic). De esta forma se puede registrar, de forma continua, la concentración y la velocidad de formación de las especies de carbono sólido depositadas. El catalizador se reduce in situ a la temperatura de reacción durante 2 horas. Se ha estudiado la influencia de la composición de la atmósfera de reacción ( $p_{H2}$ ,  $p_{C2H2}$ ) y de la temperatura de la reacción (600 a 800 °C) sobre la velocidad de formación de carbón y sobre la morfología de los depósitos carbonosos obtenidos con el catalizador de Fe(pentacarbonilo)/SiO<sub>2</sub>. Tras la reacción, los materiales carbonosos obtenidos se han caracterizado por XRD y por microscopía electrónica de transmisión (TEM), confirmándose la presencia de CNTs. La mayor producción de carbón se ha obtenido trabajando a 800 °C con una mezcla C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> en relación 1:1.

En la Figura 1 puede observarse como la evolución del contenido en carbono con el tiempo sigue una tendencia lineal, sin producirse la desactivación completa de este catalizador durante las 2 h iniciales en reacción, para ninguno de los experimentos realizados. En todos los casos se ha observado un período de inducción inicial antes de apreciarse ganancia de peso. A 600°C se registran bajas velocidades de deposición de carbón y se ha observado una



Figura 1. Influencia de la p<sub>H2</sub> y de la T<sup>a</sup> de reacción sobre la formación de carbón.

ligera desactivación del catalizador. Además, a esta temperatura de reacción, se detecta mediante TEM la presencia de carbón amorfo, sin obtenerse CNTs. Por el contrario, a temperaturas mayores de 700°C se comprueba que la velocidad de crecimiento de CNTs es constante, corroborando la formación de los CNTs por TEM. En general, se encuentra que tanto la velocidad de reacción como el grado de grafitización de los productos carbonosos aumentan con la temperatura de reacción.

A partir de estas observaciones, se ha propuesto un nuevo modelo cinético de crecimiento de CNTs basado en el modelo de difusión-precipitación [2-7]. Según este modelo, en ausencia de desactivación del catalizador, la velocidad de formación de carbón y la concentración de carbón evolucionan con el tiempo de acuerdo a las siguientes expresiones:

$$r_{C} = \frac{dC_{C}}{dt} = r_{C_{s}} \left( 1 - \exp(-t/\tau) \right) \quad \Leftrightarrow \quad C_{C} = r_{C_{s}} \left( t - \tau \cdot (1 - \exp(-t/\tau)) \right)$$

Este modelo tiene solamente dos parámetros,  $\tau$  y  $r_{Cs}$ , que están relacionados con el tiempo de inducción durante la nucleación de los filamentos, y con la velocidad de crecimiento de carbón en estado estacionario respectivamente. Estos dos parámetros son función de la distribución de tamaños de las partículas metálicas, de la difusividad del carbono en el metal y del gradiente de concentración de carbono en el metal durante el crecimiento de los filamentos. A su vez estos factores dependen de las condiciones de operación y de la carga metálica.

## Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación de la DGES (Proyecto PPQ2001-2479) y de la CICYT (Proyecto MAT2000-0043-P4-03)

## Referencias

- [1] Ajayan, P.M., Chem. Rev., 99 (1999) 1787.
- [2] K.P. de Jong and J. W. Geus, Catal. Rev.-Sci and Eng., 42 (2000) 481.
- [3] Baker, R.T.K., Harris, P.S., Thomas, R.B. and Waite, R. J., J. Catal. 30, 86 (1973).
- [4] I. Alstrup and M.T. Tavares; J. Catal., 135 (1992) 147; ibid, J. Catal., 139 (1993) 513.
- [5] J.W. Snoeck, G.F. Froment and M. Fowles, J. Catal., 169, (1997) 240; ibid, J. Catal., 169 (1997) 250.
- [6] J. R. Rostrup-Nielsen, Stud. Surf. Sci. and Catal., 139 (2001) 1.
- [7] I. Alstrup, J. Catal., 109 (1988) 241.

## CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES CeO<sub>2</sub>-HUSY

Carla Ramos Moreira<sup>1,2</sup>, Pilar Ramírez de la Piscina<sup>1</sup>, Jordi Llorca<sup>1</sup>, Narcís Homs<sup>1</sup>, Marcelo Maciel Pereira<sup>2</sup> <sup>1</sup>Dept. Química Inorgànica, Universitat de Barcelona, c/ Martí i Franquès 1-11, 08028 Barcelona, <sup>2</sup>Universitat Federal do Rio de Janeiro (Brasil)

### Introducción

En los catalizadores utilizados en la industria del refino en el proceso de craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC), es común el uso de zeolitas Y ultra-estables modificadas con tierras raras [1]. La introducción de las mismas disminuye el efecto nocivo del vanadio, presente en las cargas de petróleo, sobre la estructura cristalina de la zeolita manteniendo por más tiempo su actividad catalítica y aumentando su resistencia hidrotermal [2].

Teniendo en cuenta que el efecto del vanadio depende directamente de dónde se localiza el cerio en la zeolita [3,4], en este trabajo se ha realizado un estudio de caracterización de sistemas  $CeO_2$ -HUSY, en los que el cerio se ha introducido en la zeolita por distintos procedimientos.

### Experimental

Los catalizadores se prepararon a partir de una zeolita USY (SAR= 13) en su forma ácida, HUSY. El cerio se ha introducido de tres formas diferentes: por intercambio catiónico con una disolución de CeCl<sub>3</sub>; por precipitación a 90°C añadiendo CeCl<sub>3</sub> y NH<sub>4</sub>OH; por impregnación a -5°C utilizando etanol como disolvente. Todos los catalizadores han sido calcinados a 600°C durante 2 h. La nomenclatura utilizada para los diferentes catalizadores es: nCeEX para los catalizadores preparados por intercambio, nCePP para los preparados por precipitación y nCeIM para los preparados por impregnación, siendo *n* el contenido de cerio en porcentaje. A estos catalizadores se les añadió vanadio utilizando un método ya establecido en la literatura [5] y se calcinaron a 600°C durante 3 h. Para simular las condiciones operacionales y verificar el efecto del vanadio, los catalizadores fueron tratados con vapor de agua a 800°C durante 3 h.

#### Resultados y discusión

Se han caracterizado los catalizadores de cerio preparados, tanto antes como después de la introducción de vanadio y tratamiento con vapor de agua mediante DRX, TEM, medida del área superficial BET y espectroscopia Raman. Los resultados obtenidos indican que los distintos procedimientos utilizados en la introducción del cerio determinan tanto su estado final en la zeolita como la resistencia de la misma a los tratamientos ulteriores.

En la figura 1 aparece uno de los catalizadores preparado por precipitación, 3CePP, en los que se ha podido determinar la existencia de partículas de CeO<sub>2</sub>, en este

caso con tamaño medio de 3.7 nm. Al introducir vanadio en este catalizador (0.3%) y tratarlo con vapor se produce un crecimiento de las partículas de CeO<sub>2</sub> que ahora presentan una distribución bimodal como se puede apreciar en la figura 2.

En los catalizadores preparados por intercambio catiónico o impregnación, 2CeEX y 2CeIM, mediante TEM no ha sido posible la identificación de partículas de óxido de cerio, lo que indicaría que, o bien el cerio se ha intercambiado en la estructura de la zeolita o bien se encuentra en forma de partículas muy pequeñas dispersas en su superficie.

La caracterización de los catalizadores después de la introducción de vanadio y posterior tratamiento con vapor de agua indica que aquéllos que contenían pequeñas partículas de CeO<sub>2</sub> altamente dispersas en la zeolita secuestran más fácilmente el vanadio disminuyendo por tanto su efecto.





Figura 1 - Catalizador 3CePP.



Figura 2 – Catalizador 3CePP con 0.3% de vanadio después del tratamiento con vapor.

## Referencias

- 1. Biswas, J., Maxwell, I.E. Appl. Catal., v. 63, p. 197, 1990.
- 2. Nielsen, R.H., Doolin, P.K. Stud. Surf. Sci. Catal., v. 76, p. 339, 1993.
- 3. Moreira, C.R., Schmal, M., Pereira, M.M. Stud. Surf. Sci. Catal., v. 143, p. 915, 2002.
- 4. Beck, H.W., Lochow Jr., C.F., Nibert, C.W. U.S. Patent nº 4.515.683, 1985.
- 5. Mitchell, B.R. Ind. Eng. Chem. Res. Dev., v. 19, p. 209, 1980.

### NUEVAS ZEOLITAS DESLAMINADAS Y MATERIALES MESOPOROSOS COMO SOPORTES PARA CATALIZADORES DE FISCHER-TROPSCH BASADOS EN COBALTO

Avelino Corma, <u>Carlos López</u> y Agustín Martínez Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC, Av. de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, España

#### Introducción

Los catalizadores de Co soportado en SiO<sub>2</sub> amorfa (Co/SiO<sub>2</sub>) son ampliamente utilizados para la producción de hidrocarburos líquidos mediante la síntesis de Fischer-Trospch (FT). En general, la actividad de estos catalizadores es proporcional a la concentración de Co<sup>0</sup> superficial (1), que a su vez depende de la dispersión y la reducibilidad de las partículas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Ambos parámetros están generalmente relacionados, ya que las partículas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> más dispersas (de menor tamaño) suelen ser menos reducibles debido a que una mayor fracción de átomos de Co está interaccionando directamente con el soporte. El tamaño de las partículas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> amorfa, la ancha distribución de tamaños de poro determina la formación de partículas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> de diferente tamaño y por tanto con distinto grado de dispersión y reducibilidad. En este sentido, la utilización de soportes con una estructura porosa ordenada y regular podría permitir un mayor control sobre el tamaño de las partículas de Co soportadas, y por tanto sobre sus propiedades catalíticas para la reacción de FT.

Siguiendo este razonamiento, en este trabajo se han utilizado tres materiales silíceos de elevada superficie accesible y estructura porosa ordenada como soportes para catalizadores de Co: la zeolita deslaminada ITQ-6 y los materiales mesoporosos MCM-41 y SBA-15. Los resultados obtenidos con estos materiales se comparan con los de un catalizador convencional Co/SiO<sub>2</sub> con similar contenido en Co.

#### Experimental

Los soportes silíceos utilizados como soportes en este estudio fueron: zeolita ITQ-6 (594  $m^2/g$ ) obtenida por deslaminación del precursor laminar de la zeolita Ferrierita según se describe en (3), SBA-15 (902  $m^2/g$ , dp=12 nm), MCM-41 (966  $m^2/g$ , dp=3 nm) y SiO<sub>2</sub> amorfa (387  $m^2/g$ ). La incorporación de Co (20% en peso nominal) se realizó mediante impregnación a partir de una disolución de nitrato de cobalto en etanol, seguido de calcinación a 300 °C durante 10 h. Los catalizadores se caracterizaron mediante absorción atómica, difracción de rayos X (DRX), adsorción de N<sub>2</sub> y reducción a temperatura programada (TPR).

Los experimentos catalíticos se realizaron en un reactor de lecho fijo a 220 °C, 20 bar, 13.5  $L(CO+H_2)/(hr\cdot g_{cat})$ , y relación  $H_2/CO= 2$ . Los catalizadores se redujeron *in situ* a 400°C durante 10 h. El análisis de los productos se llevó a cabo por cromatografía gaseosa en un Varian 3800 conectado en línea con el reactor.

#### Resultados y discusión

En todos los catalizadores calcinados se observó mediante DRX la formación del óxido  $Co_3O_4$ . La dispersión de  $Co^0$  se ha estimado a partir del tamaño de partícula del  $Co_3O_4$  obtenido mediante DRX aplicando la ecuación de Scherrer. Las mayores dispersiones de  $Co^0$  (tabla 1) se obtuvieron con los soportes mesoporosos, SBA-15 y MCM-41, lo que puede atribuirse tanto a su elevada superficie específica como a un efecto de confinamiento de las partículas de Co en el

interior de los canales (2). Este efecto es mayor en el caso de MCM-41, con un diámetro de poro inferior al de SBA-15. Por otra parte, la dispersión de Co en el catalizador Co/ITQ-6 fue similar al de Co/SiO<sub>2</sub>. Debido al menor tamaño de las partículas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> los catalizadores mesoporosos mostraron una reducibilidad inferior a la de Co/ITQ-6 y Co/SiO<sub>2</sub>.

| Muestra             | Co<br>(% peso) | BET<br>(m²/g) | d(Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )]<br>(nm) | D(Co <sup>0</sup> ) <sup>(a)</sup><br>(%) | Grado de<br>reducción<br>del Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>(b)</sup> | X <sub>CO</sub><br>(%) | S <sub>CH4</sub><br>(%C) | S <sub>C5+</sub><br>(%C) |
|---------------------|----------------|---------------|---|---|--|------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Co/ITQ-6            | 20.5           | 299           | 176   | 7.2                                       | 81   | 31.5                   | 9.5                      | 79.0                     |
| Co/SBA-15           | 17.8           | 508           | 117   | 11.0                                      | 62   | 24.3                   | 18.4                     | 66.4                     |
| Co/MCM-41           | 19.3           | 711           | 55  | 23.1                                      | 38   | 22.5                   | 22.5                     | 49.6                     |
| Co/SiO <sub>2</sub> | 20.5           | 262           | 141   | 9.1                                       | 89   | 17.5                   | 17.9                     | 62.9                     |

Tabla 1: Propiedades físico-químicas y resultados de actividad de los catalizadores de Co.

<sup>(a)</sup> Dispersión de Co<sup>0</sup>: D(%)= 96/d(Co<sup>0</sup>);  $d(Co^0)= 0.75 d(Co_3O_4)$ .

<sup>(b)</sup> Estimado mediante TPR a partir de muestras reducidas in-situ a 400°C durante 10 h.

La actividad de Co/MCM-41 y Co/SBA-15 fue superior a la de Co/SiO<sub>2</sub>, lo que puede atribuirse a la mayor dispersión del Co<sup>0</sup> en los primeros. Sorprendentemente, la mayor actividad se obtuvo para el catalizador Co/ITQ-6, a pesar de poseer una dispersión y reducibilidad similares a las de Co/SiO<sub>2</sub>. Por otra parte, en la tabla 1 se puede observar que la formación de hidrocarburos líquidos (C<sub>5+</sub>) está favorecida en catalizadores con elevada reducibilidad. La menor selectividad a

 $CH_4$  y mayor selectividad a  $C_{5+}$  se obtuvo para el catalizador basado en la zeolita deslaminada, Co/ITQ-6. Los resultados de actividad obtenidos para Co/ITQ-6 sugieren que el número de centros de Co<sup>0</sup> accesibles en este catalizador, suponiendo que la actividad por centro de Co<sup>0</sup> (*turnover*) no varía en la serie de catalizadores estudiados, es mayor que el estimado a partir de los valores de dispersión obtenidos por DRX que asume la formación de partículas esféricas de Co. Es posible que la peculiar estructura en forma de láminas de ITQ-6 (fig. 1) determine una morfología diferente para las partículas de Co, de forma que el número de centros de Co<sup>0</sup> accesibles sea mayor



Fig. 1: Estructura de ITQ-6.

que el estimado por DRX, aunque este aspecto está actualmente siendo investigado.

Los resultados obtenidos en este trabajo muestran claramente las ventajas de utilizar materiales mesoporosos con estructura ordenada y zeolitas deslaminadas de elevada superficie accesible como soportes de catalizadores de FT basados en Co con respecto a soportes convencionales como  $SiO_2$  amorfa.

Los autores agradecen a la CICYT (Proyecto MAT2001-2726) la financiación de este trabajo. C.L. agradece al MCYT la concesión de una beca predoctoral.

## Referencias

- 1. E. Iglesia, Appl. Catal. A: Gen. 161 (1997) 59.
- 2. A.Y. Khodakov, A. Griboval-Constart, R. Bechara, V.L. Zholobenko, J. Catal. 206 (2002) 230.
- 3. A. Corma, U. Diaz, M. Domine, V. Fornés, Angew. Chem. Int. Ed. 39 (2000) 1499.

32

## PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ELECTROCATALIZADORES PARA PILAS DE COMBUSTIBLE DE ALIMENTACIÓN DIRECTA DE METANOL (DMFCs)

## J. L. Gómez, M. V. Martínez-Huerta, M. A. Peña, P. Terreros, J. L. G. Fierro. Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC. Cantoblanco. 28049 Madrid.

Las pilas de combustible alimentadas directamente con metanol constituyen una alternativa muy interesante para uso en algunos de los dispositivos de producción de energía existentes en la actualidad. Su viabilidad de mercado se vería impulsada con la optimización tanto de los sistemas catalíticos implicados en la electrooxidación de metanol como del contenido de metales nobles de los electrocatalizadores [1,2]. Este trabajo se perfiló con el objetivo de determinar la interacción metal-soporte de electrocatalizadores, mediante modificación química del soporte carbonoso. Para ello, se caracterizaron y compararon tres familias de electrocatalizadores constituidos por fases bimetálicas de Pt-Ru finamente dispersas sobre distintos soportes de negro de carbón.

Los negros de carbón utilizados (Vulcan XC-72R y Conductex 975 Ultra), de textura mesoporosa, se sometieron a tratamientos oxidantes con agua oxigenada y con ácido nítrico [3]. Este procedimiento provocó la disminución de pH en las muestras tratadas. Además, los espectros FT-IR mostraron bandas debidas a grupos carbonílicos en los soportes tratados con ácido. El análisis por descomposición térmica mediante el procedimiento EGA-MS permitió seguir las masas de CO (m/z=28) y CO<sub>2</sub> (m/z=44) y puso de relieve la presencia de una cantidad elevada de funciones carbonílicas procedentes de grupos funcionales más o menos ácidos en los carbones oxidados con ácido nítrico, lo que contrastó con los no tratados y con los tratados con peroxido de hidrógeno.

Se seleccionaron tres métodos de preparación de los sistemas bimetálicos Pt-Ru susceptibles de proporcionar tamaño de cristal metálico entre 2 y 10 nm sobre la matriz carbonosa: (i), impregnación de negro de carbón con disoluciones acuosas de sales de platino (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>) y rutenio (RuCl<sub>3</sub>), seguida de reducción con formaldehído [4]; (ii), oxidación conjunta con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de un complejo de platino [H<sub>3</sub>Pt(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH] y sal de rutenio (RuCl<sub>3</sub>), seguido de deposición y reducción con H<sub>2</sub> [5]; y (iii), obtención de coloides metálicos y reducción simultánea con un hidruro orgánico de boro [6].

Se prepararon catalizadores con distinta relación atómica Pt:Ru (1:1, 2:1, 3:1), y diferente contenido metálico (15-30%). La caracterización de los electrocatalizadores se llevó a cabo por fluorescencia de transmisión de rayos X (TXRF), análisis termogravimétrico (TGA), difracción de rayos X (XRD), reducción a temperatura programada (TPR) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La combinación de las técnicas de TXRF y TGA permitió evaluar el contenido de metales (Tabla 1). Estos análisis resultaron muy próximos a los nominales, excepto en las muestras preparadas conforme al procedimiento (ii), en las que el contenido de metal descendió drásticamente. La relación atómica de la fase metálica Pt:Ru (determinada por TXRF) mostró menor contenido de rutenio del esperado, así como una gran cantidad de azufre en los catalizadores preparados mediante complejos sulfito. La técnica de difracción (XRD) reveló la existencia de aleaciones PtRu en las muestras preparadas por los métodos (i) y (ii), y la aparición, además, de una fase cristalina de RuO<sub>2</sub> en los catalizadores preparados según el

procedimiento (iii) (Figura 1). Por medio de la ecuación de Debye-Scherrer (D = K  $\cdot \lambda / \beta \cdot \cos \theta$ ), se determinó el tamaño medio de partícula, obteniendo en todos los casos tamaños inferiores a 5 nm (Tabla 1). Estos datos concuerdan con la distribución de tamaños de partícula obtenida mediante TEM. Por la técnica de TPR se observó que la reducción es completa en los catalizadores preparados por impregnación. Las muestras frescas de los catalizadores preparados por la metodología (ii) no consumen H<sub>2</sub> si se tratan previamente con He, lo que sugiere probablemente la presencia de iones sulfito retenido. Aquellos obtenidos por el método (iii) mostraron un pico de reducción en torno a 180 °C, que es consistente con la presencia de RuO<sub>2</sub>.

| Electro-<br>catalizador | TGA |     | TXRF |     |       |
|-------------------------|-----|-----|------|-----|-------|
|                         |     | Pt  | Ru   | S   | (XRD) |
| ICO23P1R1               | 23  | 1.0 | 0.6  | 0.5 | 3.2   |
| IV25P3R1                | 25  | 1.0 | 0.2  | 0.6 | 3.5   |
| WC20P2R1                | 9   | 1.0 | 0.2  | 1.9 | 2.4   |
| WC23P1R1                | 11  | 1.0 | 0.8  | 2.5 | 3.0   |
| BV20P1R1                | 19  | 1.0 | 0.7  | 0.9 | 2.1   |
| BVN20P1R1               | 19  | 1.0 | 0.6  | 0.8 | 2.1   |
|                         |     |     |      |     |       |



 
 Tabla 1. Análisis termogravimétrico, composición y tamaño de partícula de los Electrocatalizadores

Figura 1. Diagrama de difracción de tres Electrocatalizadores

El tratamiento del negro de carbón no mejoró la dispersión metálica, especialmente en el caso del tratamiento con HNO<sub>3</sub>. Se han conseguido aleaciones de PtRu con buenas dispersiones metálicas y tamaños de partículas entre 2-5 nm en los tres métodos de síntesis. Sin embargo, la cantidad de azufre presente en las muestras obtenidas según el procedimiento (ii) hace que este método no sea recomendable. Por tanto, el método de impregnación sería el más idóneo a la vista de los resultados obtenidos y la baja dificultad de preparación.

## Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo de la Red Temática de Pilas de Combustible del CSIC, así como el apoyo financiero del proyecto PIE/219/2001 del IMADE.

## Bibliografía

- [1] Aricó, A. S.; Srinivasan, S.; Antonucci, V. Fuel Cells. 1, 133 (2001).
- [2] Wasmus, S.; Küver, A. J. Electroanal. Chem. 461, 14 (1999).
- [3] Torres, G. C.; Jablonski, E. L.; Baronetti, G. T.; Castro, A. A.; de Miguel, S. R.; Scelza, O. A.; Blanco, M. D.; Peña Jiménez, M. A.; Fierro, J. L. G. Applied Catalysis A: General. 161, 213 (1997).
- [4] Goodenough, J. B.; Hamnett, A.; Kenedy, B. J.; Manoharan, R.; Weeks, S. A. Electrochim. Acta, 35, 199 (1990).
- [5] Watanabe, M.; Uchida, M.; Motoo, S. J. Electroanal. Chem., 229, 395 (1987).
- [6] Schmidt, T. J.; Noeske, M.; Gasteiger, H. A.; Behm, R. J.; Britz, P.; Brijoux, W.; Bönnemann, H. Langmuir. 13, 2591 (1997).

011

## LA INFLUENCIA DEL TIPO DE SOPORTE EN LA ELIMINACIÓN DE NITRATOS DE AGUAS NATURALES EMPLEANDO CATALIZADORES BIMETÁLICOS Cu-Pd

A. E. Palomares<sup>1</sup>, J.G. Prato, A. Corma<sup>\*</sup>

Instituto de Tecnología Química. Universidad Politécnica de Valencia. Camino de Vera s.n. 46022-Valencia (España). Tel. 34963879632, fax 963877809 <sup>1</sup> Departamento de Ingeniería Química y Nuclear. Universidad Politécnica de Valencia. Camino de Vera s.n. 46022-Valencia (España).

## Introducción

La contaminación de aguas naturales por nitratos, es uno de los problemas más importantes que han surgido en los últimos años en prácticamente todos los países del mundo. El aumento de la concentración de nitratos en aguas naturales, debido a la intensificación de la actividad agrícola, junto con las exigencias de calidad para el agua potable, que fijan un valor máximo de 50 mg/l para la UE, han hecho necesario el desarrollo de nuevas técnicas para la eliminación de estos contaminantes en soluciones acuosas. Una de las técnicas más prometedoras es la reducción de nitratos a nitrógeno empleando hidrógeno como agente reductor, sobre catalizadores bimetálicos [1-7]. En este proceso es necesario que el catalizador presente una alta selectividad para evitar la formación de nitritos y amonio. Por lo general, estos catalizadores están soportados sobre óxidos metálicos, que combinan un metal noble, principalmente Pd, y otro metal; como Cu, Sn o In [2, 5-6]. Uno de los factores que puede influir en las propiedades catalíticas es el tipo de soporte empleado. En este trabajo se analiza la influencia del tipo de soporte sobre la actividad del catalizador. Para ello el cobre y el paladio se impregnan sobre distintos soportes como zeolitas e hidrotalcitas y se comparan con la alúmina, utilizada tradicionalmente como soporte para estos metales.

# Experimental

Se emplearon zeolitas comerciales Beta (Si/Al = 12,5) y ZSM5 (Si/Al = 15) suministradas por PQ Zeolites, zeolita ITQ2 (Si/Al = 12) preparada en nuestro laboratorio,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suministrada por Merck e hidrotalcitas Mg/Al, con cobre en su estructura, sintetizadas en nuestro laboratorio. Estos materiales se impregnaron a volumen de poro con disoluciones acuosas de acetato de cobre (II) y Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, para conseguir una concentración final de Cu y Pd de un 1,5% y 5% en peso respectivamente. Los catalizadores bimetálicos se calcinaron en aire a 500°C durante 1 hora y fueron reducidos en hidrógeno a la misma temperatura, antes de ser empleados en reacción. Los ensayos se realizaron en un reactor de vidrio de 1 litro equipado con agitador de teflón y una frita para burbujear el hidrógeno. En una reacción típica, el reactor se carga con 0,85 g de catalizador en polvo y 0,6 l de agua destilada; el contenido del reactor se purga con H<sub>2</sub> durante una hora y la reacción se inicia adicionando una disolución de KNO<sub>3</sub> de manera que la concentración inicial sea de 90 mg/l de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Las concentraciones de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> y NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en la fase acuosa son determinadas por espectrofotometría UV/VIS.

## **Resultados y Discusión**

La reacción de hidrogenación de nitratos en fase líquida ha sido estudiada empleando varios catalizadores con el mismo contenido de Cu y Pd, pero soportados sobre distintos materiales. En la Figura 1, se compara la actividad de varios catalizadores Cu-Pd soportados

sobre dos tipos de hidrotalcitas, sobre alúmina y sobre tres tipos de zeolitas. Como puede observarse la actividad de los catalizadores está muy influenciada por el tipo de soporte empleado. La alúmina y las hidrotalcitas reducen rápidamente los nitratos, en cambio las zeolitas presentan una menor velocidad de reacción y sólo con la zeolita ITQ2, que presenta una estructura laminar, se obtiene una eliminación total de los nitratos presentes. La concentración de nitritos y amonio también fue analizada, observándose que el nitrito es un producto intermedio inestable, mientras el amonio es formado como un subproducto final estable. En la Tabla 1, se comparan los distintos catalizadores en cuanto a la producción de nitritos y amonio, comprobándose de nuevo que ésta está muy influenciada por el tipo de soporte. Así tras 200 minutos de reacción, los mejores resultados se obtienen con las hidrotalcitas, siendo la de relación Mg/Al = 4, la que produce menor cantidad de amonio. La alúmina que presenta una buena actividad para la reducción de los nitratos, produce sin embargo altas concentraciones de amonio y una reducción incompleta de los nitritos. Los catalizadores soportados sobre zeolitas son los que producen las mayores concentraciones finales de nitrito.

Tabla 1. Concentraciones de nitrito y amonio tras 200 minutos de reacción para varios catalizadores Cu-Pd.

| Catalizador                              | Nitrito<br>(mg/l) | Amonio<br>(mg/l) |
|--|-------------------|------------------|
| $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,0               | 18,7             |
| hidrotalcita<br>(Mg/Al = 4)              | 0,06              | 7,4              |
| hidrotalcita<br>(Mg/Al = 3)              | 0,05              | 9,0              |
| Zeolita ITQ2                             | 5,0               | 12,4             |
| zeolita beta                             | 23,7              | 1,6              |
| zeolita ZSM5                             | 13,6              | 2,3              |



Figura 1. Variación de la concentración de nitrato con el tiempo para varios catalizadores Cu-Pd. (**•**)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (**•**) HT-Mg/Al = 4, (**•**) zeolita ITQ2, (◊) HT-Mg/Al = 3, (+) zeolita beta y (\*) zeolita ZSM5.

Estos resultados son analizados en base a las diferentes electronegatividades de los soportes, a su área superficial y a los posibles problemas de difusión de las especies formadas. En cualquier caso los resultados obtenidos indican que en esta reacción el tipo de material sobre el que se soporta el cobre y el paladio influye de manera determinante en la actividad y selectividad del catalizador.

#### Referencias

- [1] S. Hörold, K. D. Vorlop, T. Tracke and M. Sell, Catal. Today, 17 (1993) 21.
- [2] U. Prüsse, M. Hälhein, J. Daum, K. D. Vorlop, Catal. Today, 55 (2000) 79.
- [3] J. Batista, A. Pintar, M. Ceh, Catal. Lett., 43 (1997) 79.
- [4] A.E. Palomares, J.G. Prato, F. Márquez, A. Corma, Appl. Catal. B, 41 (2003) 3.
- [5] R. Gavagnin, L. Biasetto, F. Pinna, G. Strukul, Appl. Catal. B, 38 (2002) 91.
- [6] H. Berndt, I Mönnich, B. Lücke, M. Menzel, Appl. Catal. B, 30 (2001) 111.
- [7] O. M. Ilnitch, F. P. Cuperus, R. W. van Gemert, E. N. Gribov, L. V. Nosova, Sapar. Purific. Tech. 21 (2000) 55.

# RECICLADO QUÍMICO DE RESIDUOS PLÁSTICOS AGRÍCOLAS

J. Aguado<sup>1</sup>, D.P. Serrano<sup>1</sup>, J. M. Escola<sup>1</sup>, J. M. Rodríguez<sup>1</sup>, L. Morselli<sup>2</sup>, G. Palazzi<sup>2</sup> y R.Orsi<sup>2</sup> <sup>1</sup>Grupo de Ingeniería Química y Ambiental Universidad Rey Juan Carlos, ESCET, 28933 Madrid, e-mail: j.aguado@escet.urjc.es <sup>2</sup>Universidad de Bolonia, Facultad de Química Industrial, Bologna (Italia)

## Introducción

Las principales estrategias aplicadas actualmente para la gestión de residuos plásticos son la acumulación en vertedero y la incineración con recuperación de energía. No obstante, la escasez de espacio, los posibles riesgos de emisiones a la atmósfera y el desaprovechamiento de recursos naturales que suponen estas técnicas, las hace desaconsejables. En cambio, el reciclado químico se presenta en los últimos años como una alternativa interesante capaz de transformar los residuos plásticos en combustibles o en materias primas valiosas para la industria petroquímica [1].

El film utilizado en agricultura se compone principalmente de PEBD y de copolímero EVA. Una vez utilizado en los invernaderos durante un periodo prolongado, el film agrícola, degradado por efecto de la humedad, la temperatura y la radiación solar, debe ser sustituido. La gestión de los residuos así generados se convierte en un problema grave si el número de invernaderos en la misma zona es muy elevado (como sucede en Almería, por ejemplo). El objeto del presente trabajo es el estudio de una nueva alternativa para el reciclado de estos residuos consistente en su valorización mediante craqueo catalítico hacia mezclas de hidrocarburos  $C_1$ - $C_{20}$ [2,3]. Para ello se han ensayado diferentes catalizadores ácidos (materiales mesoporosos y zeolitas), en el craqueo catalítico de un residuo real de film agrícola procedente de los campos de invernaderos de Almería.

#### **Procedimiento Experimental**

Los plásticos utilizados en las reacciones de craqueo han sido un residuo real de film agrícola de invernadero y polímeros comerciales puros (PEBD y copolímero EVA con un 33% de acetato de vinilo). Estos plásticos se han caracterizado mediante TG, DSC e IR. Los catalizadores utilizados han sido Al-MCM-41, Al-SBA-15 y zeolita HZSM-5 nanocristalina, todos ellos sintetizados en nuestro laboratorio según procedimientos publicados anteriormente [4]. Los catalizadores se han caracterizado mediante DRX, adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K, TEM, IR, DTP de amoniaco y TG. Los experimentos de craqueo se han llevado a cabo en un reactor discontinuo de acero con un agitador tipo tornillo sin-fin a 420°C durante 2 horas. La relación másica plástico/catalizador utilizada ha sido 50 y tanto los productos gaseosos como los líquidos se han analizado por cromatografía de gases.

### Resultados y discusión

Los datos de DSC y TG muestran que el film agrícola contiene aproximadamente un 4% en peso de acetato de vinilo. Las principales propiedades fisicoquímicas de los catalizadores ensayados se muestran en la Tabla 1.

| Catalizador | Si/Al | Area BET<br>(m <sup>2</sup> /g) | Volumen de<br>poros (cm <sup>3</sup> /g) | Acidez <sup>a</sup><br>(meq/g) | T <sub>máx</sub> <sup>b</sup> |
|-------------|-------|---------------------------------|--|--------------------------------|-------------------------------|
| Al-MCM-41   | 48    | 1240                            | 0,83                                     | 0,255                          | 254                           |
| Al-SBA-15   | 40    | 605                             | 0,63                                     | 0,319                          | 246                           |
| n-HZSM-5    | 28    | 430                             | 0,15                                     | 0,324                          | 357                           |

Tabla1. Propiedades fisico-químicas de los catalizadores.

<sup>a</sup> calculada a partir de medidas de DTP de amoniaco

<sup>b</sup> temperatura a la que se registra el máximo de DTP de amoniaco

Los materiales Al-MCM-41 y Al-SBA-15 poseen una estructura mesoporosa uniforme con diámetros de poro de 2,0 y 5,0 nm, respectivamente. Asimismo, el material Al-SBA-15 posee un cierto contenido de microporos ( $V_m = 0.052 \text{ cm}^3/\text{g}$ ). En contraste, la zeolita HZSM-5 nanocristalina posee una estructura microporosa con una elevada superficie externa (alrededor del 20% del total) debido a su reducido tamaño de cristal.

En la figura 1 aparecen los resultados del craqueo térmico y catalítico a 420 °C del film agrícola y del copolímero EVA puro. La zeolita HZSM-5 nanocristalina es el catalizador más activo con ambos plásticos, mostrando una selectividad hacia productos ligeros ( $C_1$ - $C_5$ ) superior al 45% (excluido el ácido acético). En cambio, los materiales mesoporosos presentan, en el caso del residuo real, actividades similares a las del craqueo térmico, siendo sus productos mayoritarios hidrocarburos  $C_6$ - $C_{12}$ .



Figura 1. Conversión y selectividades obtenidas en las reacciones de craqueo del residuo y de copolímero EVA puro.

Los resultados obtenidos con la zeolita ZSM-5 nanocristalina, pueden explicarse considerando la combinación de gran fuerza ácida y de elevado número de centros accesibles a las macromoléculas de plástico (los situados en la superficie externa) que presenta este material.

#### Conclusiones

El uso de materiales mesoporosos tipo Al-MCM-41 y Al-SBA-15, no es una alternativa viable para el craqueo catalítico del residuo de film agrícola, pues la conversión obtenida con ellos es comparable a la del craqueo térmico. Sin embargo, la elevada actividad y la considerable proporción de olefinas ligeras ( $C_2$ - $C_5$ ) obtenida con HZSM-5 nanocristalina como catalizador convierte al reciclado químico en una opción interesante a la hora de gestionar este tipo de residuos.

#### Referencias

- J. Aguado and D. P. Serrano, *Feedstock Recycling of Plastic Wastes*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1999.
- [2] K.Gobin, D. Koumantaropoulos and G. Manos, 13th international zeolite conference, 2001
- [3] A. Marcilla et al. J. Anal. Appl. Pyrolysis 64 (2002) 85-101
- [4] J. Aguado, D. P. Serrano, R. Van Grieken, J. M. Escola and E. Garagorri, Stud. Surf. Sci. Catal. 135 (2001) 273.

38

## OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE TOLUENO Y METILCICLOHEXANO EN FASE GAS SOBRE DIFERENTES TIPOS DE TIO<sub>2</sub>: ESTUDIO DE LA DESACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR

Fernando Fresno<sup>a, b</sup>, María D. Hernández-Alonso<sup>a</sup>, Juan M. Coronado<sup>a</sup>, David Tudela<sup>b</sup> y Javier Soria<sup>a</sup>

a) Instituto de Catálisis y Petroleoquímica. CSIC. C/ Marie Curie s/n, Cantoblanco, 28049 Madrid.

b) Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid. Campus de Cantoblanco, 28049 Madrid.

La oxidación fotocatalítica es un proceso de creciente interés para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles ya que permite la descomposición de un gran número de contaminantes en condiciones suaves (1). El fotocatalizador más utilizado para estos procesos, dada su alta actividad y estabilidad química en comparación con otros semiconductores, es el TiO<sub>2</sub>. Sin embargo, uno de los problemas del proceso fotocatalítico es la progresiva pérdida de actividad del catalizador, que generalmente se asocia a la acumulación de intermedios de reacción en su superficie. El mayor o menor grado de desactivación depende tanto de las características del material utilizado como del compuesto orgánico a eliminar, así como de la humedad relativa en el medio de reacción. La presencia de vapor de agua favorece la regeneración de los grupos hidroxilo superficiales, que intervienen en la reacción, aunque por otra parte las moléculas de agua pueden competir con los reactivos por los sitios activos del catalizador. En este sentido, recientes investigaciones indican que los compuestos aromáticos producen una mayor desactivación que los alifáticos. La influencia de la humedad relativa depende también de la naturaleza del sustrato orgánico, ya que con diferentes moléculas se han obtenido distintas tendencias en la variación de la actividad fotocatalítica con la humedad relativa del medio (2). Respecto al fotocatalizador utilizado, existen estudios comparativos del comportamiento de muestras de  $TiO_{2}$ , tanto comerciales como obtenidas en laboratorio, que han puesto de manifiesto la importancia de sus características estructurales y superficiales en la estabilidad en condiciones de reacción (3, 4).

En el presente trabajo se ha estudiado la actividad de varios catalizadores de  $TiO_2$ , que presentan diferentes características morfológicas y texturales, en la reacción de oxidación fotocatalítica de dos compuestos orgánicos volátiles: tolueno, que es uno de los contaminantes orgánicos más extendidos, y metilciclohexano, que se encuentra también entre los contaminantes cuya eliminación es prioritaria según la Environmental Protection Agency (EPA). La elección de estos compuestos facilita la interpretación de los resultados de fotoactividad ya que ambos tienen una disposición similar de átomos de carbono y permite establecer el papel de la aromaticidad, que sólo posee el primero. Un aspecto importante de la fotooxidación de tolueno es la formación de benzaldehído, cuya adsorción en la superficie del catalizador podría estar relacionada con la desactivación de éste (4). Para este estudio se han utilizado dos muestras comerciales de uso extendido en fotocatálisis, Degussa P25 (80 % anatasa, 20 % rutilo, área superficial 44 m<sup>2</sup>/g), y Hombikat UV100 (Sachtleben Chemie, anatasa nanoparticulada de 300 m<sup>2</sup>/g de área específica). También se han empleado dos óxidos de titanio obtenidos en el laboratorio por distintos procedimientos. Una de estas muestras, denominada P6, ha sido preparada por el método sol-gel partiendo de tetraisopropóxido de titanio seguido de tratamiento hidrotérmico y está compuesta por anatasa de tamaño cristalino de 6 nm.

El TiO<sub>2</sub> P6 ha demostrado anteriormente una alta actividad para la fotooxidación de tolueno en fase gas y presenta la ventaja de no producir cantidades significativas de benzaldehído en presencia de vapor de agua (4). Finalmente se obtuvo otra muestra de TiO<sub>2</sub>, denominada T1, por hidrólisis de tetracloruro de titanio en un medio orgánico y posterior cristalización del precipitado amorfo obtenido.

En la figura 1 se muestran los resultados de la fotooxidación de tolueno y metilciclohexano en diferentes condiciones de humedad relativa obtenidos con uno de los catalizadores empleados. Los resultados indican que la desactivación es más acusada en la reacción con tolueno, y que para este contaminante se obtienen unas velocidades de reacción finales menores que en el caso del meticlohexano. La presencia de vapor de agua influye también en el proceso de desactivación, ya que ésta es mayor cuando la reacción se lleva a cabo en condiciones secas. Esta influencia es mayor en el caso del compuesto aromático, que en ausencia de agua llega a desactivar totalmente el TiO<sub>2</sub> P25. El TiO<sub>2</sub> P6, sin embargo, muestra una menor desactivación y alcanza mayores velocidades de reacción en la degradación de tolueno y metilciclohexano.



Figura 1. Curvas de fotodegradación de tolueno y metilciclohexano en presencia y ausencia de vapor de agua con  $TiO_2$  P25 como catalizador.

Para estudiar la relación entre las especies adsorbidas en los catalizadores durante la reacción y el proceso de desactivación, se ha llevado a cabo un estudio de dichas especies por espectroscopia FTIR, y mediante extracción sólido-líquido seguida de un análisis por cromatografía de gases – espectrometría de masas. Asimismo, se han estudiado los posibles métodos de regeneración de los catalizadores empleando atmósferas saturadas de humedad e irradiación con luz ultravioleta.

#### Referencias

- 1) M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi y D. W. Bahnemann, Chem. Rev. 95, 69 (1995).
- 2) H. Einaga, S. Futamura y T. Ibusuki, Appl. Catal. B: Environ. 38, 215 (2002).
- 3) X. Deng, Y. Yue y Z. Gao, Appl. Catal. B: Environ. 39, 135 (2002).
- 4) A. J. Maira, K. L. Yeung, J. Soria, J. M. Coronado, C. Belver, C. Y. Lee y V. Augugliaro, *Appl. Catal. B: Environ.* 29, 327 (2001).

## OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CONTAMINANTES CON CATALIZADORES BASADOS EN TIO<sub>2</sub> SOPORTADO EN SILICE: PAPEL DEL SOPORTE.

Rafael van Grieken, José Aguado, María-José López-Muñoz, Javier Marugán ESCET. Universidad Rey Juan Carlos. C/Tulipán s/n, 28933 Móstoles, Madrid, Spain. Phone: +34 91 488 70 07 ; Fax: +34 91 664 74 90 ; e-mail: r.vangrieken@escet.urjc.es

#### Introducción

Durante los últimos años, las tecnologías avanzadas de oxidación, y dentro de ellas los procesos fotocatalíticos, han mostrado un elevado número de aplicaciones potenciales en la descontaminación de aguas residuales con compuestos refractarios a las tecnologías de oxidación convencionales [1]. Los procesos fotocatalíticos se basan en la iluminación de un material semiconductor con radiación de energía superior al ancho de su banda de energía prohibida, generando pares electrón/hueco que actúan como especies reductoras y oxidantes de los contaminantes en disolución. El semiconductor más utilizado es el TiO<sub>2</sub>, existiendo en la bibliografía numerosos resultados que confirman la mayor actividad del dióxido de titanio en polvo en comparación con los sistemas soportados. Sin embargo, la dificultad del proceso de separación del catalizador en polvo tras la reacción ha motivado la búsqueda de sistemas soportados de elevada actividad [2].

El objetivo de este trabajo es el estudio de la influencia del tipo de soporte utilizado en la preparación de fotocatalizadores de dióxido de titanio soportado sobre materiales silíceos, así como los factores que determinan la actividad de estos materiales en los procesos de degradación fotocatalítica de diferentes compuestos modelo seleccionados en función de su distinto mecanismo de oxidación.

#### Experimental

La preparación de los catalizadores soportados se realizó por el método sol-gel, mediante la hidrólisis y condensación de tetraisopropóxido de titanio (TIPT) en el interior de los poros del soporte silíceo [3]. Como soportes se han utilizado dos tipos de sílice: un material comercial mesoporoso (Grace Sylopol 2105) y un material mesoestructurado sintetizado en nuestro laboratorio, denominado SBA-15, con una distribución muy estrecha de tamaño de poro alrededor de 6 nm. Las reacciones fotocatalíticas se llevaron a cabo a temperatura ambiente con una concentración de catalizador equivalente a 0,5 g TiO<sub>2</sub>/l. Los resultados de fotoactividad obtenidos se compararon con los obtenidos con una muestra comercial de dióxido de titanio en polvo, Degussa P25, utilizado ampliamente como catalizador de referencia en los estudios de fotocatálisis debido a su elevada actividad. Los diferentes compuestos sometidos a degradación fueron los siguientes:

- Cianuro potásico. La oxidación del cianuro conduce a la formación de cianato y posteriormente CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. El CN<sup>-</sup> se ha determinado por colorimetría, mientras que el OCN<sup>-</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup> se analizaron por cromatografía iónica.
- Ferricianuro potásico y dicianoargentato potásico. Al tratarse de complejos metálicos, tienen un mecanismo de descomposición diferente al anteriormente citado, debiendo liberarse el cianuro al medio antes de que se produzca su oxidación. La cantidad de complejos metálicos solubles se determinó analizando el metal por ICP/AES, mientras que el cianuro libre y el cianato se determinaron por los mismos métodos que en las reacciones con cianuro potásico.

- Ácido dicloroacético (DCA). El proceso fotocatalítico conduce a su mineralización total en una única etapa, pudiendo determinarse la cantidad de DCA mediante un análisis de carbono orgánico total (TOC).
- *Metanol y butanol.* Se produce la oxidación parcial para formar el aldehído correspondiente, el cual se determina por colorimetría.

## Resultados

Las condiciones de reacción utilizadas han sido diferentes en función del tipo de compuesto a degradar, ya que por ejemplo, la fotoxidación de cianuro ha de llevarse a cabo a valores de pH superiores a 10, mientras que la degradación del DCA es mínima en esas condiciones, con un valor óptimo en un pH cercano a 3. Por lo tanto la comparación de los resultados entre diferentes compuestos se ha realizado mediante el método de las *eficacias fotónicas relativas* [4], dividiendo la velocidad de reacción inicial obtenida con cada catalizador entre la correspondiente al material comercial Degussa P25, utilizado como referencia en las mismas condiciones de reacción. En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos para la degradación de los diferentes compuestos estudiados.

 Tabla 1. Eficacias fotónicas relativas de los fotocatalizadores soportados en relación a la muestra comercial Degussa P25

|   | TiO <sub>2</sub> / | SiO <sub>2</sub> con | nercial | Ti    | <b>TiO<sub>2</sub> / SBA-15</b> |       |  |  |
|---|--------------------|----------------------|---------|-------|---------------------------------|-------|--|--|
| Compuesto   | 20%                | 40%                  | 60%     | 20%   | 40%                             | 60%   |  |  |
| CN <sup>-</sup> (3,8 mM; pH=11,0)                   | 0,488              | 0,554                | 0,639   | 0,669 | 0,724                           | 0,848 |  |  |
| $Fe(CN)_6^{3-}$ (0,64 mM; pH=12,0)                  | 2,38               | -                    | -       | 6,65  | 5,19                            | 3,53  |  |  |
| Ag(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup> (0,38 mM; pH=12,0) | 0,000              | -                    | -       | 0,000 | -                               | -     |  |  |
| DCA (1 mM; pH=3)                                    | 0,326              | 0,336                | 0,355   | 0,386 | 0,521                           | 0,457 |  |  |
| MeOH (30 mM; pH=11,5)                               | 0,527              | 0,655                | 0,682   | 0,621 | 0,697                           | 0,677 |  |  |
| MeOH (2 M; pH=11,5)                                 | 0,825              | 0,844                | 0,958   | 0,985 | 0,921                           | 0,928 |  |  |
| n-BuOH (30 mM; pH=11,5)                             | 0,448              | -                    | -       | 0,175 | -                               | -     |  |  |

Puede observarse como, por lo general, las eficacias fotónicas relativas obtenidas son inferiores a la unidad, es decir, los materiales soportados presentan un actividad inferior a la muestra Degussa P25. Sin embargo, en el caso del ferricianuro, se obtienen valores hasta seis veces superiores en el caso del material 20%TiO<sub>2</sub>/SBA-15. El caso del dicianoargentato es totalmente opuesto existiendo una actividad nula con ambos materiales soportados. Esta disparidad de resultados en lo que se refiere a la oxidación de diferentes compuestos cianurados se explica por las características estructurales de los materiales soportados, así como por las limitaciones difusionales introducidas por el soporte. Entre los demás compuestos, existe también una variabilidad importante, desde 0,175 para el material 20%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 en la oxidación de n-butanol, hasta 0,985 para la oxidación de metanol 2 M con ese mismo catalizador, indicando que la misma muestra puede presentar la máxima actividad o la mínima en función del compuesto que se degrada. Estos resultados se explican

### Referencias

- [1] Hoffmann, M.R.; Martin, S.T.; Choi, W.; Bahnemann, D.W., Chem. Rev., 95: 69, 1995.
- [2] Pozzo, R.L.; Baltanás, M.A.; Cassano, A.E., Catal. Today, <u>39</u>: 219, 1997.
- [3] van Grieken, R.; Aguado, J.; López-Muñoz, M.J.; Marugán, J., J. Photochem. Photobiol. A, <u>148</u>: 315, 2002.
- [4] Serpone, N.; Salinaro, A., Pure & Appl. Chem., <u>71</u>: 303, 1999.

014

## PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS DE ÓXIDO DE TITANIO MESOPOROSO PREPARADO EN PRESENCIA DE SURFACTANTES

G. Calleja, D. P. Serrano, R. Sanz, P. Pizarro y M. Aparicio Departamento de Tecnología Química, Ambiental y de los Materiales, ESCET Universidad Rey Juan Carlos, c/ Tulipán s/n, 28933 Móstoles, Madrid e-mail: d.serrano@escet.urjc.es

### Introducción

Los tratamientos convencionales de depuración de aguas residuales a menudo resultan insuficientes, especialmente cuando la carga orgánica es muy elevada o existen contaminantes orgánicos refractarios. En dichos casos, la fotocatálisis<sup>1,2</sup> desempeña un papel importante ya que su mecanismo de reacción, basado en la generación de radicales hidroxilo, permite la eliminación no selectiva de compuestos orgánicos sin generación de subproductos tóxicos. Los fotocatalizadores son materiales semiconductores cuya actividad se inicia por absorción de energía radiante igual o superior al band-gap. Entre ellos, el dióxido de titanio es el más utilizado debido a su alta efectividad junto con su bajo coste, inocuidad y elevada resistencia a la fotocorrosión. No obstante, los catalizadores comerciales de los que se dispone actualmente se caracterizan por su baja área superficial, y pequeño tamaño de partícula, lo que dificulta su recuperación y posterior reutilización.

En un trabajo previo<sup>3</sup>, hemos desarrollado un método de preparación de óxido de titanio mesoestructurado con elevada superficie específica. La síntesis se basa en la hidrólisis de un alcóxido de titanio y condensación del óxido inorgánico en torno a micelas ordenadas de un surfactante no iónico (Pluronic P-123). Las paredes inorgánicas del material resultante están compuestas por núcleos de anatasa, insuficientemente cristalinos para ser fotoactivos. En la presente investigación se han estudiado diferentes métodos de cristalización de dichas paredes<sup>4</sup>, de manera que sus características iniciales sean preservadas en el mayor grado posible. La actividad de los catalizadores preparados se ha evaluado en la oxidación fotocatalítica de tricloroetileno en agua.

### **Procedimiento experimental**

La síntesis de TiO<sub>2</sub> mesoporoso (m-TiO<sub>2</sub>) se ha realizado empleando un copolímero no iónico ( $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ , Pluronic P-123) como surfactante e isopropóxido de Ti como fuente de Ti. La composición de la mezcla de reacción es: 1,0TTIP:34C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O:0.04HCl:3-6H<sub>2</sub>O:0.02P-123. Finalizadas las etapas de gelificación y envejecimiento, se obtiene un sólido que se seca y lava con etanol. En un segundo procedimiento, inmediatamente después de la gelificación, el gel se introduce en un autoclave a 110°C durante 24h. El surfactante se elimina por extracción con disolventes, empleando diferentes composiciones. Los materiales obtenidos se han caracterizado mediante diferentes técnicas: TG/DTA, adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K, FT-IR, UV-Vis, DRX y TEM.

La actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados se ha determinado mediante la oxidación de tricloroetileno (TCE) en fase acuosa. Las reacciones se han llevado a cabo en un reactor discontinuo en cuyo interior se encuentra una lámpara de mercurio de media presión con un filtro de radiación hasta 260 nm. La evolución de la reacción se ha seguido por medición del TCE mediante cromatografía de gases (GC/ECD), así como determinando los iones cloruro generados y el pH del medio mediante los electrodos correspondientes.

#### Resultados y discusión

Los análisis de adsorción-desorción de nitrógeno muestran que el material m-TiO<sub>2</sub> extraído con etanol presenta una elevada superficie específica (582 m<sup>2</sup>/g) y distribución de tamaño de poro estrecha, mientras que el espectro de DRX (Fig. 1) indica que las paredes inorgánicas son esencialmente amorfas y, por tanto, carentes de fotoactividad. Como método de cristalización se han investigado tres procedimientos: a) calcinación, b) extracción a reflujo con mezclas 1% (peso) ácido-etanol y c) tratamiento hidrotérmico del gel a 110°C. En todos los casos se ha comprobado que el proceso de cristalización produce un colapso parcial de la estructura mesoporosa, directamente relacionado con el tamaño de cristal resultante (Fig.1), siendo la primera técnica la más agresiva con una reducción de la superficie específica a 127 m<sup>2</sup>/g. En el caso de la extracción del surfactante mediante etanol acidificado a reflujo, la pérdida de las propiedades texturales es menos acusada (~250 m<sup>2</sup>/g), generando cristales de anatasa con tamaños inferiores a los obtenidos en el tratamiento térmico anterior, excepto en el caso de la composición H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-etanol, para el que el óxido final sigue siendo amorfo. El tratamiento hidrotérmico del gel a 110°C da lugar también a una importante alteración de la estructura, con tamaños de cristal superiores a los de las muestras extraídas en medio ácido.

En la Figura 2 se muestra la velocidad de degradación de tricloroetileno obtenida para varios de los catalizadores preparados, siendo evidente que la cristalinidad es un requisito fundamental, pero no único, para la existencia de fotoactividad en los catalizadores. De este modo, materiales más cristalinos como, por ejemplo, el m-TiO<sub>2</sub> calcinado a 300°C son menos eficaces, probablemente debido a la reducción de la superficie específica y de defectos cristalinos. La menor agresividad del tratamiento con mezclas ácido-etanol mejora claramente estas propiedades y, consecuentemente, la velocidad de degradación de TCE es superior, exceptuando las composiciones  $H_3PO_4$ -EtOH y  $H_2SO_4$ -EtOH. Por último, se ha investigado el efecto del tiempo de tratamiento y la concentración del ácido en las mezclas de extracción con el objeto de optimizar y regular la intensidad del proceso de cristalización.



Figura 1. Efecto del tratamiento posterior de los materiales  $m-TiO_2$  en el desarrollo de cristalinidad.



**Figura 2.** Degradación de TCE empleando m-TiO<sub>2</sub> extraído con ♦ etanol; ■ HNO<sub>3</sub>-EtOH; □ HCI-EtOH y ◊ EtOH y calcinado a 300°C.

#### Bibliografía

- 1. M. Anpo, 2000, Stud. Surf. Sci. Catal. 130: 157.
- 2. J.- M. Hermann, 1999, Catal. Today, 53: 115-129.
- 3. D.P. Serrano, G. Calleja, R. Sanz, P. Pizarro, Stud. Surf. Sci. Catal., 135, 2001, 251.
- 4. P. Pizarro, D. P. Serrano, G. Calleja, R. Sanz. Chemical Industry and Environment IV, 1, 2003, 113-122.

# OBTENCIÓN DE DI-n-PENTIL ÉTER POR DESHIDRATACIÓN DE 1-PENTANOL CATALIZADA POR RESINAS PERFLUORO SULFONADAS

Ordeig, O., Bringué, R., Tejero, J., Iborra, M., <u>Cunill, F.</u>, Izquierdo, J.F., Fité, C. Departament d'Enginyeria Química i Metal·lurgia, Facultat de Química, Universitat de Barcelona. C/Martí i Franquès, 1. 08028 Barcelona

### Introducción

Con el fin de reducir las emisiones reguladas de los motores diesel (hidrocarburos inquemados, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, partículas y humos) y cumplir con la cada vez más exigente normativa europea, se pretende reformular la composición de los combustibles diesel, para que presenten un mayor número de cetano, una menor densidad, y un contenido reducido de aromáticos, poliaromáticos y compuestos de azufre. Una de las alternativas que se baraja contempla la incorporación en el diesel de éteres lineales de más de nueve átomos de carbono, que muestran un excelente compromiso entre un número de cetano elevado y unas buenas propiedades de circulación en frío del diesel. De los numerosos éteres ensayados, el di-n-pentil éter resulta ser de los más prometedores, ya que presenta una importante reducción en las emisiones y poderse obtener a partir de la fracción  $C_4$  cuyos butenos lineales se someten a hidroformilación y el pentanol resultante se deshidrata a éter.

El di-n-pentil éter (DNPE) se obtiene mediante deshidratación del 1-pentanol en presencia de catalizadores ácidos, siendo las resinas perfluoro sulfonadas las que dan mejor resultado por su estabilidad a altas temperaturas (<210 °C) y elevadas selectividades. Las resinas ácidas sobre estireno-divinilbenceno dan buenas selectividades hasta 150 °C, límite de su estabilidad térmica para aplicaciones industriales. No obstante, las resinas perfluoro sulfonadas, conocidas comercialmente con la denominación Nafión<sup>®</sup>, presentan principalmente dos tipos de problemas: una superficie específica reducida (<0.02 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, BET) y una capacidad ácida baja (0.8 meqH<sup>+</sup>·g<sup>-1</sup>).

### Catalizadores, aparato y procedimiento

En el presente trabajo se ensayan cuatro tipos de resinas perfluoro sulfonadas: dos de Nafión comercial puro con diferente forma física (NR-50, esferas de 2.8- 2.0 mm de diámetro, y la N-117, láminas de 0.13 mm de espesor) y dos de Nafión soportado (SAC-13, comercial, y Nafión/SiO<sub>2</sub> preparado en el laboratorio a partir de una solución de Nafión al 5% en peso sobre sílice de 26.5 nm de diámetro). En la tabla adjunta se señalan las propiedades más relevantes de las resinas utilizadas. El aparato experimental consiste

| Resina                   | Àrea<br>superficial<br>(m²/g) | Cap. àcida<br>(meqH <sup>+</sup> /g) |
|--------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|
| NR-50                    | 0.35                          | 0.88                                 |
| N-117                    | 0.005                         | 0.91                                 |
| SAC-13                   | 176.6                         | 0.15                                 |
| SiO <sub>2</sub> soporte | 211                           | 0                                    |
| Nafion/SiO <sub>2</sub>  | 165.7                         | 0.05                                 |

en un reactor tanque agitado discontinuo de 100 mL de volumen nominal, acoplado a un cromatógrafo de gases para realizar el análisis on line, y todo el conjunto controlado por un ordenador. La velocidad de agitación se ha fijado en 500 rpm para eliminar la transferencia externa de materia. La presión se ha fijado en 15 bar para

garantizar que, en el intervalo 140-180 °C, todas las especies presentes se encuentren en fase líquida. Cada experimento con una carga de 1 g de resina dura 6 horas y se realiza un análisis cada hora que permite construir las curvas concentración tiempo. De las pendientes de dichas curvas se estiman las velocidades de reacción.

|           |                       |                       | -                     |                         |                       |                       |  |
|-----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|--|
|           |                       | NR-50                 |                       | N-117                   |                       |                       |  |
| Temp (°C) | Х <sub>РеОН</sub> (%) | S <sub>DNPE</sub> (%) | Y <sub>DNPE</sub> (%) | Х <sub>РеОН</sub> (%)   | S <sub>DNPE</sub> (%) | Y <sub>DNPE</sub> (%) |  |
| 140       | 5,0                   | 98,7                  | 4,5                   | 5,2                     | 94,6                  | 4,9                   |  |
| 150       | 10,8                  | 99,0                  | 10,7                  | 10,2                    | 96,1                  | 9,8                   |  |
| 160       | 18,9                  | 99,1                  | 18,7                  | 18,3                    | 97,3                  | 17,8                  |  |
| 170       | 35,2                  | 98,3                  | 34,6                  | 33,5                    | 97,6                  | 32,7                  |  |
| 180       | 49,7                  | 97,6                  | 48,5                  | 50,6                    | 97,0                  | 49,0                  |  |
|           |                       |                       |                       |                         |                       |                       |  |
|           |                       | SAC-13                |                       | Nafion/SiO <sub>2</sub> |                       |                       |  |
| Temp (°C) | Х <sub>РеОН</sub> (%) | S <sub>DNPE</sub> (%) | Y <sub>DNPE</sub> (%) | Х <sub>РеОН</sub> (%)   | S <sub>DNPE</sub> (%) | Y <sub>DNPE</sub> (%) |  |
| 140       | 1,6                   | 84,7                  | 1,5                   | 0,80                    | 73,0                  | 0,6                   |  |
| 150       | 2,7                   | 90,0                  | 2,5                   | 1,53                    | 82,5                  | 1,2                   |  |
| 160       | 6,4                   | 95,3                  | 6,1                   | 2,52                    | 90,4                  | 2,3                   |  |
|           |                       |                       |                       | E 76                    | 01.2                  | Γ 4                   |  |
| 170       | 11,6                  | 96,6                  | 11,2                  | 5,76                    | 94,3                  | 5,4                   |  |

### Resultados y discusión

De los datos de la tabla siguiente se deduce que los valores más altos de conversión se

obtienen con las resinas NR-50 y N-117, y los más bajos con la Nafión/SiO<sub>2</sub>. Las selectividades son bastante elevadas, superando en la mayoría de las temperaturas el 95%. Valores algo más bajos se encuentran con las resinas soportadas. Comparando los valores de conversión de la NR-50 con la N-117 se observa que presentan valores muy similares, y, considerando que la N-117 no ofrece resistencia a la transferencia interna y que todos los centros son accesibles al ser una lámina muy delgada, se puede concluir que todos los centros de la NR-50 también son accesibles. Tal hecho se puede explicar gracias al hinchamiento que experimentan en el medio polar de la reacción. En la tabla siguiente se muestra la velocidad de reacción inicial por centro activo. Se observan mayores valores para las dos resinas depositadas, en particular la Nafión/SiO<sub>2</sub>, probablemente debido a una

|                    |       | r <sub>ca</sub> (mol/h∙eq) |       |       |       |  |  |  |  |
|--------------------|-------|----------------------------|-------|-------|-------|--|--|--|--|
|                    | 140°C | 150°C                      | 160°C | 170°C | 180°C |  |  |  |  |
| NR-50              | 2.5   | 6.6                        | 11.7  | 27.5  | 38.5  |  |  |  |  |
| N-117              | 3.1   | 5.5                        | 16.1  | 24.8  | 53.3  |  |  |  |  |
| SAC-13             | 1.9   | 8.7                        | 19.7  | 42.8  | 96.7  |  |  |  |  |
| N/SiO <sub>2</sub> | 5.7   | 13.1                       | 25.1  | 63.3  | 125.6 |  |  |  |  |

disposición más adecuada de los grupos ácidos.

Para realizar el análisis cinético se ha partido de los conocimientos adquiridos en trabajos anteriores con resinas estireno divinilbenceno sulfonadas: adsorción simple de reactivos y productos, etapa de reacción como etapa limitante con la

participación de dos centros activos y comportamiento no ideal del sistema que induce la utilización de las actividades de los compuestos. Tomando como criterio de discriminación entre los posibles modelos cinéticos tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson: la menor suma cuadrática de ajuste, una distribución de residuos aleatoria y coherencia termodinámica del modelo (al aumentar la temperatura, el coeficiente cinético debe aumentar y las constantes de adsorción han de disminuir) se obtiene el modelo siguiente

$$r = \frac{k \cdot a_P^2}{\left(a_P + \frac{K_D}{K_P} a_D\right)^2}$$

La variación con la temperatura del coeficiente cinético estimado permite estimar las energías de activación, obteniéndose valores parecidos para las cuatro resinas y situados en el intervalo 110-120 kJ  $\cdot$  mol<sup>-1</sup>. Además, resulta que las entalpías molares de adsorción de alcohol y éter son parecidas.

# EMPLEO DE CATALIZADORES BÁSICOS HETEROGÉNEOS EN LA REACCIÓN DE ALCOXILACIÓN DEL ÓXIDO DE PROPILENO

Diana Martínez Wichtel, Prof. Avelino Corma, Dr. Fernando Rey. Instituto de Tecnología Química (CSIC - UPV) Avda. Los Naranjos, s/n. 46021 Valencia (España)

## Introducción

Una de las principales materias primas en la industria de los poliuretanos son los polioles de poliéteres. Se preparan por la reacción de poliadición de un epóxido (generalmente, óxido de etileno y/o óxido de propileno) a un iniciador polihídrico. En la industria, estas reacciones se llevan a cabo empleando un catalizador básico en fase homogénea, como es el hidróxido potásico (KOH). El objetivo fundamental del presente trabajo de investigación consiste en estudiar las posibilidades que ofrecen distintos tipos de sólidos básicos para ser empleados como catalizadores heterogéneos en la reacción de polimerización del óxido de propileno, empleando el glicerol como molécula iniciadora. El esquema reactivo de este proceso se muestra en la Figura 1



Figura 1

Esquema de la reacción de alcoxilación del óxido de propileno empleando glicerol como molécula iniciadora.

## **Procedimiento experimental**

El procedimiento empleado para llevar a cabo las reacciones de alcoxilación del glicerol con óxido de propileno es análogo al utilizado en la catálisis homogénea (1). La reacción se llevó a cabo en un reactor discontinuo de tanque agitado de 1 Litro en el que se introdujeron 150g de glicerol y 6 gramos de catalizador heterogéneo. La mezcla se agitó y se calentó a 110°C, eliminándose el agua presente en el medio mediante ciclos de vacío y presión con N<sub>2</sub>. Una vez finalizada esta etapa, se añadió el óxido de propileno en fase gas hasta alcanzar la presión de trabajo de 4 bar. La velocidad de reacción se determinó como la disminución de la presión con el tiempo en el interior del reactor. Este proceso se repitió a distintos grados de polimerización.

## Resultados y discusión

La descripción de los sólidos básicos que se han preparado en este estudio queda reflejada en la Tabla 1. La actividad catalítica en la reacción de alcoxilación del óxido de propileno empleando glicerol como molécula iniciadora se presenta en la Figura 2 y en la Figura 3.

La actividad catalítica de estos sólidos básicos en la reacción de alcoxilación del óxido de propileno se relaciona con su basicidad media. La densidad de carga electrónica sobre los átomos de oxígeno básicos es mayor para las muestras con litio, por lo que los centros en estas muestras son de mayor fortaleza básica que los del óxido de magnesio, a pesar de que su área superficial es menor.

017

| iesis y caracteristicas principales de los solidos básicos empleados como calalizadores. |   |                                 |  |  |  |
|--|---|---------------------------------|--|--|--|
| Muestra  | Descripción   | Composición (% en peso)         | Área superficial<br>BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) |  |  |
| MgO com  | Óxido de magnesio comercial.  |                                 | 20   |  |  |
| MgO  | Óxido de magnesio sintetizado por<br>descomposición térmica del oxalato de<br>magnesio. |                                 | 185  |  |  |
| HTc - 1  | Hidrotalcita calcinada de Mg – Al.  | 45.8 (Mg); 12.7 (Al)            | 191  |  |  |
| HTc - 2  | Hidrotalcita calcinada de Mg – Al.  | 42.4 (Mg); 15.7 (Al)            | 235  |  |  |
| HTc - 3  | Hidrotalcita calcinada de Mg - Al.  | 36.9 (Mg); 20.5 (Al)            | 248  |  |  |
| HTc – 4  | Hidrotalcita calcinada de Zn - Mg - Al.   | 27.0 (Mg); 13.3 (Al); 24.2 (Zn) | 133  |  |  |
| Li1.5 / MgO  | 1.5 % en peso de Li sobre MgO.  | 1.5 (Li)                        | 100  |  |  |
| Li5 / MgO  | 5% en peso de Li sobre MgO.   | 5.0 (Li)                        | 30   |  |  |

Tabla 1

|  | Sín <u>tesis y carac</u> i | terísticas | principales | de los | sólidos | básicos | emple | ados d | сото | catalizado | res |
|--|----------------------------|------------|-------------|--------|---------|---------|-------|--------|------|------------|-----|
|--|----------------------------|------------|-------------|--------|---------|---------|-------|--------|------|------------|-----|



### Figura 2

Actividad catalítica del óxido de magnesio, y óxidos mixtos de Mg - Al y Zn - Mg - Al.

Los parámetros de los que depende la actividad catalítica en la reacción de alcoxilación de óxido de propileno cuando se emplean óxidos mixtos como catalizadores son, fundamentalmente, la basicidad promedio de los centros activos (y no la distribución de fuerza básica de los mismos), y la superficie específica de los catalizadores.

Consecuentemente, sería deseable disponer de sólidos fuertemente básicos con elevadas áreas superficiales.



#### Figura 3

Actividad catalítica del óxido de magnesio impregnado con litio.

#### Tabla 2

Aplicación del principio de ecualización de Sanderson.(2)

| Muestra   | Electronegatividad<br>media, S <sub>m</sub> | Densidad de<br>carga media<br>sobre los átomos<br>de oxígeno, 80- |
|-----------|---|---|
| MgO       | 2.85  | -0.50   |
| HTc - 1   | 3.03  | -0.46   |
| HTc - 2   | 3.08  | -0.45   |
| HTc - 3   | 3.15  | -0.43   |
| HTc-4     | 3.26  | -0.41   |
| Li1.5/MgO | 2.70  | -0.53   |
| Li5 / MgO | 2.40  | -0.59   |

### Agradecimientos

Los autores agradecen a la DGCYT (proyecto MAT 2000 1167-CO2 -01) y la empresa ICI la financiación del trabajo. Diana Martínez agradece al CSIC y a la UPV la concesión de una beca predoctoral.

### **Bibliografía**

(1) EP 0 609 982 A1 para ICI PLC Process for making flexible foams. (1994)

(2) R.T. Sanderson, "Chemical Bonds and Bond Energy", Academic Press (1976).

## ESTUDIO DE DIVERSOS FACTORES EN LA REACCIÓN DE CICLOPROPANACIÓN ENANTIOSELECTIVA EN LÍQUIDOS IÓNICOS

J. M. Fraile,<sup>a</sup> J. I. García,<sup>a</sup> <u>C. I. Herrerías</u>,<sup>a</sup> J. A. Mayoral,<sup>a</sup> D. Carrié<sup>b</sup> y M. Vaultier<sup>b</sup> <sup>a</sup>Departamento de Química Orgánica, ICMA, Univ. de Zaragoza-CSIC, Spain. <sup>b</sup>UMR 6510 du CNRS, Univ. de Rennes 1, France

## Introducción

Una de las principales preocupaciones de la industria y del mundo académico es la búsqueda de disolventes sustitutos para aquellos que son usados a gran escala y que son perjudiciales para el medio ambiente, especialmente para aquellos que son volátiles y difíciles de almacenar. En los últimos años, los líquidos iónicos a temperatura ambiente han sido considerados como una alternativa atractiva, medioambientalmente hablando, a esos disolventes volátiles. Los líquidos iónicos no son volátiles ni explosivos, son reciclables, fáciles de manejar, resistentes a variaciones de temperatura y además son compatibles con numerosos compuestos orgánicos y organometálicos. Por todo esto, han resultado ser excelentes disolventes para muchas reacciones orgánicas<sup>1</sup>, además, en reacciones catalizadas permiten, en algunos casos, recuperar el catalizador una vez se han extraído los productos de la reacción. Debido a esto y al hecho de que no haya muchos ejemplos de reacciones enantioselectivas llevadas a cabo en líquidos iónicos<sup>2</sup> hemos comenzado a trabajar en este campo. Hemos demostrado<sup>3</sup> que es posible llevar a cabo reacciones de ciclopropanación enantioselectivas catalizadas por complejos cobre-bis(oxazolina) en líquidos iónicos y también que la estructura del líquido iónico juega un papel importante. En esta comunicación, discutiremos la influencia de algunos factores en la actividad catalítica y enantioselectividad de estas reacciones.

#### Resultados y discusión

En este estudio se han usado diferentes líquidos iónicos (Esquema 1) para permitir hacer una evaluación de la influencia tanto del anión como del catión.



Los catalizadores se obtienen, principalmente, mediante el tratamiento del ligando bis(oxazolina) correspondiente con diferentes sales de cobre (Cu(OTf)<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, CuCl) obteniéndose un complejo que posteriormente es disuelto en el líquido iónico, aunque en algunos se casos se ha usado un método que consiste en preparar el complejo directamente en el líquido iónico.

Los catalizadores se han probado en la reacción test de ciclopropanación de estireno con diazoacetato de etilo en cantidades equimoleculares (Esquema 2) y utilizando aproximadamente un 1% de catalizador.



Hasta ahora, los mejores resultados obtenidos con bis(oxazolinas) en esta reacción de ciclopropanación se han logrado en disolución, en  $CH_2Cl_2$ , con la bis(oxazolina) con  $R^{=t}Bu$  y  $Cu(OTf)_2$ , obteniéndose los siguientes resultados: rendimiento =61%, trans/cis=71/29, %ee trans=91, %ee cis=88. En el caso de los líquidos iónicos, parece lógico suponer que la especie más abundante de cobre, será aquella que lleve el contraión del disolvente por ser el contraión predominante. En este estudio se comprueba que, efectivamente, el contraión empleado en la formación del complejo inicial no tiene apenas influencia en los resultados de la reacción en comparación con el anión del líquido iónico utilizado debido a que se produce un rápido intercambio de contraiones. Los productos se extraen con hexano y el líquido iónico con el catalizador se reutiliza, de esta forma se han obtenido resultados similares a los de la reacción en  $CH_2Cl_2$  utilizando bis(oxazolina)( $R^{=t}Bu$ )CuCl en [Emim][OTf]: rendimiento=56%, trans/cis=73/27, %ee trans=85, % ee cis=78. Después de varios ciclos de recuperación, la enantioselectividad decrece, pero ésta puede ser recuperada añadiendo una pequeña cantidad de ligando quiral, lo que indica que pequeñas cantidades de ese ligando quiral son extraídas junto con los productos de reacción.

También se ha investigado la influencia del catión presente en el disolvente iónico utilizando  $[Oct_3NMe]^+$ . En principio la especie activa Cu-contraión no se vería modificada por el catión del líquido iónico, pero los resultados obtenidos en este caso son diferentes, disminuyendo el rendimiento y las enantioselectividades. Una posible explicación es la reducción de la polaridad del medio de reacción debido al menor carácter polar del catión, lo que aumentaría la fuerza del par iónico [bis(oxazolina)-Cu]<sup>+</sup>-anión<sup>4</sup>, reduciéndose la actividad catalítica y la selectividad.

## Conclusiones

Los resultados obtenidos muestran que la naturaleza de la sal de cobre (cloruro o triflato) no tiene apenas importancia en los resultados de actividad y selectividad cuando usamos como disolventes líquidos iónicos, al contrario de lo que sucede en disolventes orgánicos. En cuanto a la naturaleza del ligando quiral, la constante de formación de sus complejos de cobre, es un punto clave para la selectividad y recuperabilidad del catalizador. Con todo esto se puede concluir que, los líquidos iónicos son unas herramientas prometedoras para la inmovilización de catalizadores catiónicos quirales y que el contraión y el carácter más o menos polar del líquido iónico son esenciales para optimizar el comportamiento y la aplicabilidad de estos sistemas.

 <sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Para reviews recientes ver: (a) T. Welton, *Chem. Rev.*, **1999**, *99*,2071 (b) M. J. Earle, K. R. Seddon, *Pure Appl Chem.* **2000**, *72*, 1391 (c) P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3772 (d) J. Dupont, R. F. de Souza, P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 3667 (e) P.Wasserscheid and T. Welton, *Ionic Liquid in Synthesis (Ed)* Wiley-VCH, Weinheim **2003**.

 <sup>&</sup>lt;sup>2</sup> (a) Y. Chauvin, L. Mu\_mann, H. Olivier, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1995, 34, 2698 (b) A. L. Monteiro, F. K. Zinn, R. F. de Souza, J. Dupont, Tetrahedron : Asymmetry, 1997, 8,177 (c) C. E. Song, C. R. Oh, E. J. Roh, D. J. Choo, Chem. Commun., 2000, 1743 (d) R.A. Brown, P. Pollet, E. McKoon, C. A. Eckert, C. L. Liotta, P. G. Jessop, J. Am. Soc., 2001, 123, 1254 (e) I. Kmentová, B. Gotov, E. Solcaniova, S. Toma, Green Chem. 2002, 4, 103.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> J. M. Fraile, J.I. García, C.I. Herrerías, J.A. Mayoral, D. Carrié, M. Vaultier, *Tetrehedron: Asymmetry*, **2001**, *12*, 1891.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> (a) J. M. Fraile, J.I. García, J.A. Mayoral, T. Tarnai, J. Mol. Catal. A, **1999**, 144, 85 (b) A. I. Fernández, J. M. Fraile, J.I. García, C.I. Herrerías, J.A. Mayoral, L. Salvatella, Catal. Commun., **2001**, 2, 165 (c) A. Cornejo, J. M. Fraile, J.I. García, M. J. Gil, C.I. Herrerías, G. Legarreta, V. Martínez-Merino, J.A. Mayoral, J. Mol. Catal. A, **2003**, 196, 101.
## ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN METAL-SOPORTE EN EL SISTEMA Pt/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Y Pt-Sn/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. APLICACIÓN A LA HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE CROTONALDEHÍDO

## <u>J.C. Serrano-Ruiz</u>, A. Sepúlveda-Escribano y F. Rodríguez-Reinoso Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Aptdo. 99 E-03080 Alicante (España) email: **; jcserrano@ua.es**

Los catalizadores soportados sobre óxidos parcialmente reducibles como  $CeO_2^{(1)}$ y TiO<sub>2</sub><sup>(2)</sup> presentan, bajo ciertas condiciones, el llamado efecto de interacción fuerte metal-soporte (SMSI). Este fenómeno, que fue descrito por primera vez por Tauster<sup>(3)</sup> en catalizadores soportados sobre TiO<sub>2</sub>, tiene una serie de características bien definidas, siendo las más comunes una fuerte inhibición de la capacidad para quimisorber moléculas prueba clásicas como H<sub>2</sub> o CO, un efecto de "decoración" del soporte sobre el metal, notables cambios en el comportamiento catalítico y reversibilidad del proceso tras reoxidación y posterior reducción a temperaturas no muy elevadas. Por otro lado, es bien conocido que la adición a un metal noble de un segundo metal más electropositivo, como el estaño, produce mejoras importantes en las propiedades catalíticas de los sistemas monometálicos en reacciones como la deshidrogenación de hidrocarburos<sup>(4)</sup> y la hidrogenación selectiva de aldehídos  $\alpha,\beta$  insaturados<sup>(1,2)</sup>. El objetivo del presente trabajo ha sido el estudio de la interacción metal-soporte en los sistemas mono y bimetálicos (Pt/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pt-Sn/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y su aplicación en la reacción de hidrogenación selectiva de un aldehído  $\alpha,\beta$  insaturado como el crotonaldehído (2-butenal).

Para la realización del presente estudio se preparó inicialmente el soporte de ceria-alúmina mediante impregnación con una solución acuosa de  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$  de una alúmina comercial suministrada por SASOL (BET= 228 m<sup>2</sup>/g). Sobre este soporte, y mediante impregnación con disoluciones acuosas de Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y SnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se prepararon los catalizadores 2%Pt/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 2%Pt-Sn(1:1)/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A efectos de comparación también se sintetizaron los catalizadores 2%Pt/Al<sub>2</sub>O <sub>3</sub> y 2%Pt-Sn(1:1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Las muestras fueron sometidas a diversos tratamientos de reducción en H<sub>2</sub> a 473 K y 773 K durante 5 horas, previo a la realización de cualquier estudio sobre ellos, con objeto de estudiar los sistemas en condiciones de interacción fuerte metal-soporte (SMSI) y en condiciones donde este efecto no es significativo.

Los sistemas preparados se caracterizaron mediante medidas de quimisorción y microcalorimetría de adsorción de CO a temperatura ambiente, espectroscopía Mössbauer y XPS in situ. El comportamiento catalítico de los catalizadores fue estudiado en la reacción de hidrogenación selectiva de crotonaldehído en fase vapor. La mezcla de reacción usada (H<sub>2</sub>/Croald = 26) se obtuvo haciendo pasar un flujo de H<sub>2</sub> a través de un saturador con el reactivo termostatizado a 293 K. Los productos de reacción fueron analizados mediante cromatografía de gases.

Los datos de quimisorción de CO a temperatura ambiente mostraron una disminución en la capacidad de adsorción para los catalizadores estudiados al aumentar la temperatura de reducción de 473 K a 773 K. Además, parte de los sitios activos fueron recuperados tras realizar un tratamiento de oxidación a 673 K y posterior reducción a las mismas temperaturas. Estos resultados se corresponden con los datos calorimétricos para la adsorción de CO a temperatura ambiente: se observó una

disminución en el número de sitios activos tras reducir a 773K para los catalizadores que contenían cerio y estaño. En este sentido, tenemos efectos aditivos de estos dos promotores. La presencia del estaño prácticamente no afectó al valor del calor inicial tras reducir a alta temperatura. Sin embargo, en el caso de catalizadores que contenían cerio, se observó un incremento en este valor al pasar de baja a alta temperatura de reducción. El efecto del estaño en la interacción metal-soporte fue puesto de manifiesto claramente mediante espectroscopia Mössbauer. Se realizaron dos grupos de experiencias: las primeras fueron encaminadas a la observación del estado del estaño tras la reducción a 473 K y 773 K, y el segundo grupo de experiencias lo componen datos relativos al tratamiento in situ de los catalizadores con mezcla H<sub>2</sub>/Croald. Se observó que tras reducir a baja temperatura (473K), gran parte del estaño se encontraba como Sn(IV); al aumentar la temperatura de reducción a 773 K quedó de manifiesto que la presencia de cerio en los catalizadores dificultaba la reducción del estaño. Los tratamientos in situ con la mezcla crotonaldehído-H<sub>2</sub> provocaron una oxidación parcial del estaño. La presencia de estas especies oxidadas de estaño en el sistema Pt-Sn, actuando como ácidos de Lewis e interaccionando con el oxígeno del enlace carbonilo del aldehído, así como el efecto de inhibición de la reducción del estaño que el cerio provoca son, a nuestro juicio, las razones del diferente comportamiento catalítico de los sistemas bimetálicos en comparación con los monometálicos en la reacción en estudio.



Figura 1: Calores diferenciales para la adsorción de CO a 298 K tras reducción a 773K

## Referencias

- J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso y A. Sepúlveda-Escribano, Journal of Catalysis 210, 127-136 (2002)
- A. Huidobro, A. Sepúlveda-Escribano y F. Rodríguez-Reinoso, Journal of Catalysis 212, 94-103 (2002)
- 3. Tauster, S.J., Fung, S.C., and Garten R.L., J. Am. Chem. Soc. 100, 170 (1978)
- M.A. Natal-Santiago, S.G. Podkolzin, R.D. Cortright and J.A. Dumesic, Cat. Letters 45 (1997)155-163

<u>P. Concepción<sup>1</sup></u>, A. Corma<sup>1</sup>, J.M. López Nieto<sup>1</sup>, R.H.Jensen<sup>2</sup>, L.T. Nemeth<sup>1</sup> 1. Instituto Tecnologia Química, UPV-CSIC, 46022-Valencia (España) 2. UOP LLC, Des Plaines, Il 60017-5017 (USA)

## Introducción

El fenol es un producto de gran interés industrial, con una producción mundial de más de cinco millones y medio de toneladas año. Cerca del 95% se obtiene mediante la descomposición del hidroperóxido de cumeno, que da lugar a la formación equimolecular de fenol y acetona (1). Sin embargo, sería de mayor interés un proceso en un sólo paso, respetuoso con el medio ambiente y sin la obtención de coproductos como la acetona. Un claro ejemplo es la hidroxilación directa de benceno, desarrollado por SOLUTIA Inc. (proceso AlphOx), en el que se emplea oxido nitroso como agente hidroxilante y catalizadores basados en la zeolita ZSM-5 (2, 3). Sin embargo, el la naturaleza de los centros activos y el mecanismo de la reacción está aun bajo discusión (2-5).

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos con diferentes catalizadores zeolíticos (ZSM-5, ZSM-22 y IM-5) con o sin hierro y activadas en diferentes condiciones. La comparación de los resultados catalíticos y de caracterización de los diferentes catalizadores nos ha permitido conocer la influencia de los diferentes centros ácidos y/o redox sobre las propiedades catalíticas. Además el estudio de los catalizadores usados en la hidroxilación de benceno nos ha permitido conocer el proceso de desactivación.

# Experimental

La síntesis de las zeolitas ZSM-5, MCM-22 e IM-5 se ha llevado a cabo de acuerdo con procedimientos publicados anteriormente. En todos los casos la relación Si/Al fue de 15-17. Los catalizadores se han calcinado a 500°C en aire o con mezclas aire/agua (50% molar de H2O) a 600-700 °C. Los catalizadores se han caracterizado empleando diferentes técnicas físico-químicas:  $S_{BET}$ , DRX, FTIR de piridina adsorbida, y termogravimetría (TGA-DTA). Los ensayos catalíticos para la hidroxilación de benceno con N<sub>2</sub>O se han llevado a cabo en un reactor tubular de lecho fijo. Los productos de reacción se han analizado "on-line" por cromatografía de gases. Dado que los catalizadores se desactivan, los análisis de reactantes y productos se han realizado a diferentes tiempos de reacción.

# Resultados y discusión

Cuando la reacción se llevó a cabo sobre la zeolita ZSM-5 (con impurezas de  $Fe^{3+}$ ) el producto mayoritario de reacción durante la hidroxilación de benceno con N<sub>2</sub>O fue fenol. Esto ocurre independientemente del método de activación del catalizador, aunque se observó mayor desactivación sobre los catalizadores calcinados en aire (Figura 1). Sin embargo, no se observó reacción con el catalizador ZSM-5 preparado con el método de los alcóxidos en el que no se encontraban impurezas de  $Fe^{3+}$ . Por tanto, la presencia de iones  $Fe^{3+}$  es necesario para la activación del hidrocarburo.



Fig. 1. Variación del rendimiento a fenol con el tempo de reacción durante la hidroxilación de benceno a fenol con  $N_2O$  a 400°C.

En el caso de la zeolita MCM-22 se observó una actividad catalítica muy baja, incluso a tiempos de reacción muy cortos. Sin embargo, la distribución de productos cambió dependiendo de la activación del catalizador: CO<sub>2</sub> (catalizador activado en aire) o fenol (catalizador activado en presencia de vapor de agua). En el caso de la zeolita IM-5, no se observó reacción en el caso del catalizador activado en aire, mientras que el catalizador activado en presencia de vapor e agua mostró una relativamente alta actividad inicial con una gran desactivación del catalizador.

Con el fin de estudiar los procesos de desactivación de los catalizadores se estudio la cantidad (estudio por termogravimetría) y naturaleza (estudio por espectrometría de masas de muestras disgregadas) de los compuestos orgánicos fuertemente retenidos después de la reacción. Los resultados obtenidos indican que aquellas que presentaban una actividad inicial baja presentaban una mayor cantidad de compuestos orgánicos fuertemente retenidos en los canales de las zeolitas. Además, el grado de polimerización de los compuestos retenidos aumenta con el tiempo de retención, lo que explica la desactivación de los catalizadores. Sin embargo, la adecuación del número y fortaleza de los centros ácidos hace disminuir el proceso de desactivación.

Los resultados obtenidos permite proponer un modelo de reacción así como la naturaleza de los centros activos y selectivos del de esos catalizadores. También se discute el papel de la estructura de la zeolita en las propiedades catalíticas.

## Agradecimientos

Los autores agradecen a la DGCYT (Proyecto PPQ2000-1396) la financiación parcial de este trabajo.

## Referencias

- R.E. Kirk, D.F. Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, John Willey & Sons., New York (1996).
- 2. G.I. Panov, CATTECH 4, 18 (2000).
- 3. G.I. Panov, A.S. Kharitanov, V.I. Sobolev, Appl. Catal. A: General 98, 1 (1993).
- 4. R. Burch, C. Howitt, Appl. Catal. A: General 86, 193 (1992).
- 5. J. L Motz, H. Heinichen, W. F. Holderich, J. Mol. Catal. A: Chem. 136, 175 (1998).

# SÓLIDOS ÁCIDOS DE LEWIS EN MEDIO ACUOSO. LA ZEOLITA Sn-BETA COMO ALTERNATIVA CATALÍTICA EN REACCIONES DE MPV-O DE INTERÉS INDUSTRIAL

A. Corma, M. E. Domine, S. Valencia

Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Avda. Los Naranjos, s/n, 46022, Valencia, ESPAÑA. E-mail: itq@upvnet.es

## Introducción

La reducción de Meerwein-Pondorf-Verley de aldehídos y cetonas y la oxidación de Oppenauer de alcoholes (conjuntamente proceso de MPV-O), son reacciones altamente selectivas realizadas en condiciones suaves donde otros grupos reducibles tales como enlaces C=C o C-halógeno no son atacados [1]. En la reducción de MPV un alcohol secundario actúa como agente reductor mientras que en las oxidaciones de Oppenauer una cetona es el oxidante, procediendo la reacción a través de un intermediario cíclico formado por la coordinación de los dos reactantes a un centro metálico ácido de Lewis [1]. Como catalizadores homogéneos se utilizan sec-alcóxidos de Al o Ti [2], aunque otros metales como La o Zr también han sido ensayados como centros ácidos de Lewis con moderada actividad [3], con la limitación de su rápida e irreversible desactivación en presencia de agua, aún en el caso de soportar especies de alcóxidos de Al sobre materiales síliceos [4]. Asimismo, se han reportado buenas actividades catalíticas en reacciones de MPV-O con catalizadores zeolíticos del tipo Ti- y Al-Beta [5], aunque en el caso del Al cuidadosas condiciones de pre-tratamiento son necesarias.

Recientemente, hemos reportado la excelente actividad catalítica de la zeolita Sn-Beta en la reducción selectiva de MPV-O de diferentes compuestos carbonílicos, siendo un catalizador más eficiente y activo que sus análogos conteniendo Ti o Al, con rendimientos cuantitativos a los correspondientes productos alcohólicos, demostrando elevada estereoselectividad con alquilciclohexanonas [6]. Estudios de adsorción-desorción de ciclohexanona, y sus alquil-derivados, sobre las zeolitas por espectroscopía de IR, concluyeron que la interacción entre el grupo carbonilo y el Sn es más adecuada que la observada con zeolitas de Ti- o Al-Beta.

Teniendo en cuenta que es posible preparar zeolitas del tipo Beta con alta hidrofobicidad, lo cual disminuiría notablemente el efecto desactivante del agua, en este trabajo reportamos el uso de una zeolita Sn-Beta hidrófoba como catalizador heterogéneo en procesos de MPV-O, estudiando la influencia del agua sobre su comportamiento catalítico, y comparando los resultados con la zeolita Sn-Beta con los observados para otras zeolitas Me-Beta.

#### **Parte Experimental**

La zeolita Sn-Beta fue sintetizada en medio fluoruro a partir de un gel de composición molar: SiO<sub>2</sub> : 1/120SnO<sub>2</sub> : 0.54TEAOH : 7.5H<sub>2</sub>O : 0.54HF. La mezcla de TEOS en solución de TEAOH (Sol. al 35% en agua), con SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O, HF (Sol. al 48% en agua) y semillas de zeolita Beta desaluminizada en agua, se calienta en autoclave (interior de PTFE) a 140°C con rotación (60 rpm) por 2-3 semanas. El sólido se filtra, se lava, se seca a 100°C y se calcina a 580°C. Las zeolitas Ti-Beta y Al-Beta se sintetizaron según se describe en bibliografía [5,7]. Los catalizadores fueron caracterizados por: DRX, espectrocopía de IR, <sup>29</sup>Si MAS NMR, <sup>119</sup>Si MAS NMR, UV-Visible (reflectancia difusa), análisis elemental, absorción atómica y microscopía electrónica de barrido.

Los experimentos catalíticos se realizaron en un matraz de vidrio (10 ml) equipado con refrigerante, termómetro y agitador magnético, donde 1 mmol de sustrato y 60 mmol del alcohol, se homogeneizaron bajo agitación hasta alcanzar los 100°C, adicionando 75 mgr del catalizador (t = 0). Se tomaron alicuotas a distintos tiempos para seguir la cinética de la reacción. Los productos se analizaron por GC, Varian 3400 GC con columna capilar (5% metilfenilsilicona, 25 mts.) y FID, y se identificaron mediante GC-MS.

## **Resultados y Discusión**

Se sintetizaron zeolitas Ti-, Sn- y Al-Beta con elevada hidrofobicidad evitando la presencia de cargas o defectos (grupos Si-OH) en la red estructural, mostrando los datos de adsorción-desorción de agua en las muestras (Tabla N° 1) el siguiente orden de hidrofobicidad: Ti-Beta > Sn-Beta > Al-Beta; el cual correlaciona muy bien con la resistencia de estos catalizadores a la desactivación producida por la presencia de agua en el medio de reacción durante la reducción selectiva de ciclohexanona con 2-butanol (Tabla N° 1). Así, cuando el agua está presente en el medio de reacción los valores de TON obtenidos son menores, respecto a los resultados sin el agregado de agua, para todas las zeolitas ensayadas, aunque los TON conseguidos con la zeolita Sn-Beta son siempre superiores a sus análogas Ti- o Al-Beta. Así, con cantidades de agua de =4% en el medio, la zeolita Sn-Beta presenta un TON de 17.8, valor significativamente mayor que los obtenidos con Ti- o Al-Beta trabajando sin adición de agua. Además, la Sn-Beta todavía retiene una actividad aceptable trabajando con cantidades del =10% (0.5 g.) de agua en el sistema. Esta desactivación puede disminuirse modificando las propiedades de adsorción de la Sn-Beta mediante sililación post-síntesis [8], lo que redunda en mayor hidrofobicidad y previene la interacción de los centros activos con el agua.

|                            | Catalizador         |  | T.O.N. (mol/mol <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ) |               |                |  |
|----------------------------|---------------------|--|---|---------------|----------------|--|
|                            |                     | _  | Agua añadida (gramos) [% en peso]               |               |                |  |
| Tipo                       | Relación<br>(Si/Me) | Desorción de<br>Agua (%P/P) <sup>a</sup> | (0)   | (0.2 g) [=4%] | (0.5 g) [=10%] |  |
| Ti-Beta                    | 65                  | 1.80                                     | 1.2   | 0.7           | 0.7            |  |
| Al-Beta                    | 15                  | 16.79                                    | 7.0   | 0.1           | 0.1            |  |
| Al-Beta <sup>b</sup>       | 12                  | 16.83                                    | 9.8   | 0.5           | 0.3            |  |
| Sn-Beta                    | 120                 | 2.93                                     | 109.0   | 17.8          | 3.8            |  |
| Sn-Beta –Sil. <sup>c</sup> | 120                 | -  | 108.0   | 56.7          | 48.0           |  |

| Tabla Nº1. | Efecto de la adición de agua en la reducción de MPV de ciclohexanona con 2-butanol |
|------------|--|
|            | con catalizadores Me-Beta a 100°C por 1h.  |

a-Calculado por TG.- b- Sintetizada y calcinada según van Bekkum y col. [5].- c- Muestra sililada [8].-

El interés de aplicación de nuestro catalizador fue corroborado en reducciones de MPV de distintas cetonas (alquil-ciclohexanonas y aril-cetonas, entre otras), y en oxidaciones de Oppenauer de alquilciclohexanoles, con elevadas conversiones de sustrato (> 90%) y rendimientos a producto superiores al 85%, indicando que la zeolita Sn-Beta hidrófoba es un catalizador sólido ácido de Lewis activo y selectivo en procesos de MPV-O, incluso en presencia de cantidades apreciables de agua en el sistema.

## Referencias

- 1. de Graauw, C. F.; Peters, J. A.; van Bekkum, H.; Huskens, J.; Synthesis, 1994, 10, 1007.
- 2. Markert, T. (Henkel KGAA DE) WO 1998 EP 05689, 1998.
- 3. Anwander, R.; Palm, C.; Stud. Surf. Sci. Catal., 1998, 117, 413-420.
- 4. Wahlen, J.; De Vos, D. E.; De Bruyn, M.; Grobet, P. J.; Jacobs, P. A.; Stud. Surf. Sci. Catal., 2001, 135, 3814.
- a) Kunkeler, P. J.; Zuurdeeg, B. J.; van der Waal, J. C.; van Bokhoven, J. A.; Koningsberger, D. C.; van Bekkum, H.; *J. Catal.*, **1998**, *180*, 234-244; b) van der Waal, J. C.; Tan, K.; van Bekkum, H.; *Catal. Lett.*, **1996**, *41*, 63-67.
- 6. Corma, A.; Domine, M. E.; Valencia, S.; Nemeth, L.; J. Am. Chem. Soc., 2002, 124(13), 3194.
- a) Blasco, T.; Camblor, M. A.; Corma, A.; Esteve, P.; Guil, J. M.; Martinez, A.; Perdigon-Melon, J. A.; Valencia, S.; J. Phys.Chem. B, 1998, 102, 75; b) Camblor, M. A.; Corma, A.; Valencia, S.; J. Mater. Chem., 1998, 8, 2137-2145.
- Corma, A.; Domine, M.; Gaona, J. A.; Jordá, J. L; Navarro, M. T.; Rey, F.; Pérez-Pariente, J.; Tsuji, J.; McCulloch, B.; Nemeth, L.; Chem. Commun., 1998, 2211-2112.

# METÁTESIS DE 1-HEXENO SOBRE Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: COMPARACIÓN ENTRE Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MESOPOROSA SOL-GEL, MSU Y γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

J. Aguado, <u>J.M. Escola</u>, M.C. Castro, B. Paredes Universidad Rey Juan Carlos, ESCET, 28933 Móstoles (Madrid) Tel: 34 91 4887088, Fax: 34 91 664 74 90, e-mail: j.escola@escet.urjc.es

## Introducción

El descubrimiento de los silicatos mesoporosos M41S en 1992 ha propiciado la aparición de una amplia variedad de materiales mesoestructurados (SBA-15, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, etc.) con poros uniformes dentro del intervalo 1,5 - 30 nm. Dentro de estos materiales, la preparación de alúminas mesoporosas ordenadas constituye un grupo de especial interés dadas sus potenciales aplicaciones (HDS, HDN, etc.) (1-3). Por otra parte, la metátesis es una reacción de interconversión de olefínas catalizada por metalcarbenos (M=CHR), que está siendo cada vez más empleada en la preparación de nuevos polímeros, fármacos, etc. (4). Recientemente, se han utilizado alúminas mesoporosas como soportes de la fase activa (renio) en la metátesis de 1-olefínas, mostrando una mayor actividad catalítica que la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> convencional (5). En el presente trabajo, se describe un nuevo método sol-gel en dos etapas para la síntesis de alúmina mesoporosa (SGAL) con elevadas áreas superficiales (> 400 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) y mesoporos de tamaño uniforme dentro del intervalo 4,0 - 10 nm. Esta alúmina mesoporosa se ha utilizado como soporte comparándose su actividad catalítica en la metátesis de 1-hexeno con la obtenida sobre alúmina mesoporosa MSU y  $\gamma$ -alúmina comercial, todas ellas impregnadas con igual contenido en renio.

## Experimental

La síntesis de alúmina mesoporosa sol-gel comprende dos etapas: a) hidrólisis a temperatura ambiente y en medio fuertemente ácido (HCl, pH=1) de isopropóxido de aluminio en presencia del surfactante (bromuro de hexadeciltrimetilamonio) e isopropanol, y b) condensación de las especies hidrolizadas de aluminio por calefacción a 80°C. El gel de alúmina obtenido se seca 110 °C y posteriormente se calcina a 550 °C durante 5 horas. Todos los catalizadores se prepararon con un contenido similar de renio ( $\gamma$  8% Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) mediante impregnación seca con ácido perrénico. El catalizador se activó en corriente de aire a 600 °C durante 3 horas y enfriamiento posterior hasta temperatura ambiente en nitrógeno seco. Las alúminas mesoporosas y los catalizadores preparados se caracterizaron mediante las siguientes técnicas: adsorción de N<sub>2</sub> a 77K, DRX, TEM, IR, TPR e ICP.

Las reacciones de metátesis se efectuaron en un tubo Schlenk a 40°C y en atmósfera de nitrógeno seco empleando 50 mg de catalizador, 1-hexeno (2 mmol), dodecano anhidro (4,4 mmol) como disolvente y nonano anhidro (1,4 mmol) como patrón interno. Los productos de reacción se analizaron por cromatografía de gases.

## **Resultados y Discusión**

La figura 1 recoge las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77K y las distribuciones de tamaño de poro de las tres alúminas, utilizadas como soporte. La alúmina mesoporosa SGAL es el material de mayor área superficial (426 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), superior al de la

MSU y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (tabla 1). En cambio, su tamaño de poro es inferior (4,2 nm) y su imagen TEM indica una estructura mesoporosa tipo "agujero de gusano".

| Muestra   | Área BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | $V_{poro} (cm^3 g^{-1})^{a}$ | D <sub>poro</sub> (nm) | % Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>b)</sup> |
|-----------|--|------------------------------|------------------------|--|
| SGAL      | 426  | 0,57                         | 4,2                    | 8.4  |
| γ-Alúmina | 133  | 0,25                         | 4,8                    | 8.6  |
| MSU       | 317  | 0,48                         | 5,3                    | 7.8  |

fabla 1. Propiedades fisiscoquímicas de las alúminas SGAL, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MSU

a) calculadas a P/Po=0.98, b) determinado por ICP

La reacción de metátesis de 1-hexeno es la siguiente:

$$2 \operatorname{CH}_3(\operatorname{CH}_2)_3\operatorname{CH}=\operatorname{CH}_2 \rightarrow \operatorname{CH}_2=\operatorname{CH}_2 + \operatorname{CH}_3(\operatorname{CH}_2)_3\operatorname{CH}=\operatorname{CH}(\operatorname{CH}_2)_3\operatorname{CH}_3$$

La figura 2 muestra la evolución en el tiempo de la conversión de 1-hexeno a 40 °C. Los catalizadores basados en ambas alúminas mesoporosas (SGAL y MSU) presentan actividades catalíticas siempre superiores a los del catalizador convencional  $Re_2O_7/\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, probablemente debido a sus elevadas áreas BET. Por otra parte, el catalizador  $Re_2O_7/SGAL$  proporciona superior conversión de 1-hexeno que el  $Re_2O_7/MSU$  a tiempos cortos, lo que se atribuye a su mayor área superficial, dado el similar contenido en renio de ambos catalizadores. La selectividad hacia la reacción de metátesis fue siempre del 100%, no apreciándose reacción secundaria alguna con ninguno de los tres catalizadores ensayados (isomerización, craqueo, etc.).



Figura 1. Isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77 K de las alúminas SGAL,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MSU.



Figura 2. Conversión de 1-hexeno con catalizadores de óxido de renio soportados sobre alúmina SGAL,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MSU.

## Bibliografía

- 1. S.A. Bagshaw, T.J. Pinnavaia, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 35 (1996) 1102.
- S. Cabrera, J.El Haskouri, J. Álamo, A. Beltrán, D. Beltrán, S. Mendioroz, M.D. Marcos, P. Amorós, *Adv. Mater*. 11 No. 5 (1999) 379.
- 3. González-Peña, C. Márquez-Álvarez, E. Sastre, J. Pérez-Pariente, Stud. Surf. Sci. Catal. 146 (2002) 1283.
- 4. A.M. Rouhi, C & EN March (2003) 29.
- 1. M. Onaka, T. Oikawa, Chem. Lett. (2002) 850.

#### MATERIALES SBA-15 FUNCIONALIZADOS CON GRUPOS SULFÓNICOS COMO CATALIZADORES RESPETUOSOS CON EL MEDIO AMBIENTE EN LA ISOMERIZACIÓN DE FRIES

## R. van Grieken, J.A. Melero y G. Morales Grupo de Ingeniería Química y Ambiental, ESCET, Universidad Rey Juan Carlos, c/Tulipán s/n, 28933 Móstoles (Madrid). E-mail: g.morales@escet.urjc.es

La isomerización de Fries de ésteres de alcoholes aromáticos supone un valioso paso intermedio en la producción de fármacos, colorantes y productos agroquímicos. Por ejemplo, la isomerización de Fries del acetato de fenilo (PAc) para producir para-hidroxiacetofenona (*p*-HAP), es la primera etapa del proceso Hoechst Celanese para la producción de paracetamol, un conocido analgésico. Como productos secundarios se obtienen principalmente fenol, orto-hidroxiacetofenona (*p*-HAP) y para-acetoxiacetofenona (*p*-AXAP). En la siguiente figura se recoge un esquema simplificado del mecanismo de la reacción:



Industrialmente, en este tipo de reacción se utilizan catalizadores homogéneos convencionales, como los haluros metálicos (AlCl<sub>3</sub>) o los ácidos minerales (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HF). El HF y el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> actúan tanto de catalizadores como de disolventes, y son muy tóxicos, corrosivos y, en el caso del HF, volátil (p.eb. 15°C). El tricloruro de Al también es corrosivo y no recuperable tras la reacción. Este tipo de catálisis genera por tanto grandes cantidades de residuos. Las restricciones cada vez más severas de la legislación medioambiental están llevando a las industrias de Química Fina a considerar alternativas que eviten el uso de estos catalizadores homogéneos<sup>1</sup>.

Recientemente se ha publicado el uso de ácido metanosulfónico<sup>2</sup> (CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H) como un catalizador homogéneo eficaz y compatible con el medio ambiente debido a su biodegradabilidad y facilidad de manejo, pero las cantidades de catalizador necesarias para obtener una buena selectividad y conversión (>80% en peso), y el problema de la generación de residuos no quedan resueltos. El uso de catalizadores heterogéneos en este tipo de procesos puede simplificar de forma significativa la separación del catalizador, minimizando la cantidad de residuos producidos, además de solventar problemas de corrosión.

Con este propósito, se han probado zeolitas<sup>3-10</sup> y otros catalizadores ácidos heterogéneos como la resina sulfónica Nafion<sup>9</sup>. La rápida desactivación observada en las zeolitas evidencia la necesidad de disponer de un sistema de poros de mayor tamaño. Por otro lado, las resinas sulfónicas poseen una limitada superficie específica ( $<1m^2/g$ ) y una baja estabilidad térmica. Una alternativa que se contempla en la actualidad es la de soportar estas resinas sobre materiales mesoporosos con el objeto de aumentar la superficie específica<sup>3</sup>. Sin embargo, la interacción de la fase activa con el soporte es de esperar que sea mucho más débil que la de grupos sulfónicos unidos covalentemente a las paredes del material mesoporoso. Los materiales mesoporosos tipo SBA-15 modificados con

grupos sulfónicos<sup>11-12</sup>, presentan una fortaleza ácida relativamente elevada, elevadas áreas superficiales y distribuciones estrechas de tamaño de poro dentro del rango mesoscópico, por lo que pueden ser potenciales catalizadores en la isomerización de Fries.

El propósito de este trabajo ha sido estudiar el comportamiento de estos nuevos materiales mesostructurados funcionalizados con grupos sulfónicos en esta reacción orgánica y compararlos con otras alternativas como el ácido metanosulfónico y la resina sulfónica Amberlita-15. Se llevaron a cabo experimentos cinéticos en un autoclave discontinuo a 150°C y a presión autógena. La composición porcentual másica de la mezcla de reacción fue: PAc: 74%; fenol: 24,8%; catalizador: 1,2%; con una masa de acetato de fenilo de 30 g. Los productos de reacción fueron analizados e identificados usando cromatografía de gases.

La Figura 1 muestra la actividad catalítica en la isomerización de Fries en términos de producción molar de *p*-HAP, *o*-HAP y *p*-AXAP (los productos principales a parte del fenol) por centro ácido a un tiempo de reacción de 4 horas. La actividad por centro ácido del material SBA-15 funcionalizado con grupos arilsulfónicos es mayor que la obtenida con Amberlita-15 y mucho mayor que la obtenida con CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H. Este material presenta además una elevada selectividad hacia el para-isómero si se compara con el catalizador homogéneo. Los resultados catalíticos demuestran que el material SBA-15 con grupos arilsulfónicos es un catalizador heterogéneo eficaz para la isomerización de Fries, y reduce los mencionados problemas medioambientales propios de los sistemas ácidos homogéneos.



FIGURA 1. Producción de los diferentes productos de reacción después de 4 horas de reacción a 150°C y relación molar entre los isómeros *p*-HAP y *o*-HAP.

<sup>[1]</sup> Wilson, K. et al., Pure Appl. Chem., <u>72</u> (2000), N° 7, 1313. [2] Commarieu A. et al., J. Mol. Catal., <u>3455</u> (2002) 1.
[3] Heidekum, A. et al., J. Catal., <u>176</u> (1998) 260. [4] Sheldon, R. A. et al., J. Mol. Catal., <u>134</u> (1998) 129. [5] Subba Rao, Y.V. et al., *Tetrahedron Lett.*, <u>34</u>, No 48 (1993) 7799. [6] Vogt, A. et al., Appl. Catal., <u>123</u> (1995) 37. [7] Jayat, F. et al., Catal. Lett. <u>41</u> (1996) 181. [8] Cundy, C.S. et al., *Tetahedron Lett.*, <u>30</u> No 17 (1989) 2281. [9] Lassila, K.R. et al., Chem. Ind. (Dekker) <u>47</u> (1992) 169. [10] Pouilloux, Y.et al., Stud. Surf. Sci. Catal., <u>59</u> (1991) 513. [11] Margolese, D. et al., Chem. Mater., <u>12</u> (2000) 2448. [12] Melero, J.A. et al., J. Mater Chem., <u>12</u> (2002) 1664.

# CARACTERIZACION Y REACTIVIDAD DE CATALIZADORES DE Re(x)/ γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> EN HIDRODESULFURACIÓN E HIDRODESNITROGENACIÓN DE GASOIL: INFLUENCIA DEL METODO DE PREPARACIÓN

J. Ojeda<sup>1</sup>, A. López Agudo<sup>2</sup>, J. L. García Fierro<sup>2</sup> y F. J. Gil Llambías<sup>1</sup> <sup>1</sup>Universidad de Santiago de Chile, Casilla 40, Correo 33, Santiago, Chile. <sup>2</sup>Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Cantoblanco, 28049-Madrid, España.

#### Resumen

Se prepararon dos series de catalizadores de  $\text{Re}(x)/\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con contenidos de 0,25 a 1,0 átomos de Re/nm<sup>2</sup> por impregnación húmeda en una o varias etapas sucesivas. Ambas series se caracterizaron con diversas técnicas (difracción de Rayos X, área superficial BET, espectroscopias de reflectancia difusa y XPS, medidas de migración electroforética y de acidez superficial) su actividad se evaluó para la hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación simultánea de un gasoil comercial en condiciones similares a las industriales. Se encontró que la actividad para ambas reacciones crece con el contenido de Re hasta alcanzar un máximo para 0,5 átomos de Re por nm<sup>2</sup> y después disminuye, siendo los catalizadores preparados en etapas sucesivas más activos que sus homólogos preparados en una sola etapa. Los cambios observados en la actividad catalítica se corresponden satisfactoriamente con los de la dispersión del renio que muestran los resultados de caracterización.

## Introducción

Los catalizadores monometálicos de sulfuro de Re soportado han mostrado una excelente actividad en hidrodesulfuración (HDS) y hidrodesnitrogenación (HDN) de gasoil (1, 2). Por otro lado, es conocido que la estructura y reactividad de los catalizadores monometálicos de Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que son la base de los clásicos catalizadores de Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> usados en HDS, dependen enormemente del método de preparación (3). Por ello, el objetivo de este trabajo es estudiar el efecto del método de preparación en la estructura superficial de catalizadores de Re(x)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y su actividad en las reacciones de HDS e HDN.

## Experimental

Los catalizadores se prepararon por impregnación del soporte con disoluciones acuosas de NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub> en una sola etapa (método A) o en varias etapas sucesivas (método B) agregando 0,25 átomos de Re/nm<sup>2</sup> por etapa hasta alcanzar el contenido final deseado. Todos los catalizadores se calcinaron a 550 °C durante 4 h. Los ensayos de actividad catalítica se realizaron en las siguientes condiciones de reacción: presión total 3 MPa; temperatura 325-375 °C; LHSV 9 h<sup>-1</sup>. Para más detalles ver referencias (1, 2).

#### **Resultados y Discusión**

Las figuras 1 y 2 muestran: a) que en todo el intervalo de contenido de Re estudiado los catalizadores preparados por impregnación en etapas sucesivas alcanzan un mayor recubrimiento de Re,  $X_{Re}$ , (Fig. 1) y también una mayor dispersión (relación

atómica Re/Al, Fig. 2); y b) tanto el recubrimiento como la dispersión pasan por un valor máximo a contenidos de Re próximos a 0,5 átomos por nm<sup>2</sup>.



Las figuras 3 y 4 muestran que: a) la actividad es, en general, superior cuando los catalizadores se preparan por impregnaciones sucesivas de Re que cuando se impregnan en una sola etapa; y b) a una concentración de Re próxima a 0,5 átomos por nm<sup>2</sup> la actividad, en ambas reacciones, es máxima.



La selectividad HDN/HDS crece con el contenido de Re y disminuye con la temperatura de reacción y con la acidez de los catalizadores.

## Agradecimientos

Proyectos 1020043 y 7020043 de FONDECYT (Chile) y de cooperación USACH-CSIC y programa CYTED Red V. C. subprograma V.

#### **Bibliografía**

- <sup>1</sup> N. Escalona, O. Ojeda, R. Cid, G. Alvez, A. López Agudo, J. L. G. Fierro, and F. J. Gil-Llambías. Applied. Catal., A General 243, 45-51 (2002).
- <sup>2</sup> N. Escalona, M. Yates, P. Avila, A. López Agudo, J. L. García Fierro, J. Ojeda, and F.J. Gil-Llambías Appl. Catal. A **240**, 151-160 (2003). <sup>3</sup> J.M.M. Llorente, V. Rives, P. Malet and F.J. Gil Llambías, J. Catal. **135**, 1-12 81992).

## ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO EN LA FASE DE ENCENDIDO DE CATALIZADORES Pd-Ni/Ce xZr1-xO2/Al2O3

<u>A.B. Hungría<sup>1</sup></u>, A. Martínez-Arias<sup>1</sup>, M. Fernández-García<sup>1</sup>, A. Iglesias-Juez<sup>1</sup>, J.J. Calvino<sup>2</sup>, J.A. Anderson<sup>3</sup>, J.C.Conesa<sup>1</sup>, J. Soria<sup>1</sup> <sup>1</sup>Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/Marie Curie 28049 Madrid <sup>2</sup>Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz. 11510 Puerto Real, Cádiz. <sup>3</sup>University of Dundee, DD14HN, Escocia, RU

Las nuevas generaciones de catalizadores de tres vías (TWC) incluyen en su formulación óxidos mixtos de Ce y Zr (CZ) como componente promotor y, en algunos casos, Pd como componente único de la fase metálica activa [1]. Estudios recientes muestran que la incorporación de un segundo metal de bajo coste (Cu, Ni, Cr o Mn) puede modificar electrónica o geométricamente al Pd y promover así su actividad catalítica [2]. En este contexto, el presente trabajo estudia las propiedades catalíticas de sistemas bimetálicos PdNi/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en comparación con referencias monometálicas de Pd. El objetivo principal es determinar la influencia del Ni sobre la actividad catalítica del sistema en procesos de interés en el campo de los TWC (oxidación de CO-reducción de NO). El estudio está centrado en el comportamiento catalítico durante la fase de encendido, periodo en el que se produce la mayor porción de las emisiones tóxicas.

Con el fin de optimizar las propiedades morfológico/estructurales del óxido mixto (lo que supone un reto en estos sistemas complejos [3]), se empleó un método de microemulsiones inversas para preparar dos soportes mixtos con 10 y 33% en peso de Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10CZA, S<sub>BET</sub>=195 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> y 33CZA, S<sub>BET</sub>=188 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) y el óxido másico Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> (CZ, S<sub>BET</sub>=132 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>). Sobre estos soportes y sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A, S<sub>BET</sub>=196 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) se depositó por impregnación a humectación incipiente un 1% en peso de cada uno de los metales.

Tras ser calcinados a 773 K la caracterización por DRX, RAMAN, TEM-XEDS y HREM pone de manifiesto la formación del óxido mixto  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  con x=1 y simetría t" (grupo espacial P4<sub>2</sub>nmc y c/a=1). Las partículas de óxido mixto presentan un tamaño



Imagen de HREM de una partícula de  $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  en PdNi10CZA

de 5 nm en PdNiCZ y entre 3 y 4 nm en PdNi10CZA y PdNi33CZA. En estos sistemas con soporte mixto  $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2/Al_2O_3$  el grado de homogeneidad de la fase  $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  en cuanto a su composición y a su distribución sobre la alúmina es mayor en la muestra con menor carga de óxido mixto, 10CZA. La fase metálica se encuentra altamente dispersa en el soporte mostrando el Pd tendencia a interaccionar con el óxido mixto, según análisis XEDS. Las partículas metálicas se detectan únicamente por HREM, mostrando un tamaño entre 0.8 y 2.0 nm.

Las pruebas de actividad catalítica se realizan entre 298 y 823 K (5 K min<sup>-1</sup> de rampa) con mezclas estequiométricas de  $1\%CO+0.5\%O_2$  y  $1\%CO+0.1\%NO+0.45\%O_2$  y empleando N<sub>2</sub> como gas portador a 3 x  $10^4$  h<sup>-1</sup>. La siguiente tabla muestra las

|                | T <sub>50</sub> CO <sub>CO+O2</sub> | T <sub>50</sub> CO <sub>CO+NO+O2</sub> | T <sub>50</sub> NO CO+NO+O2 |
|----------------|-------------------------------------|--|-----------------------------|
| PdNiCZ (Pd)    | 335 (<303)                          | 356 (358)                              | 448 (485)                   |
| PdNi33CZA (Pd) | 331 (383)                           | 371 (377)                              | 459 (442)                   |
| PdNi10CZA (Pd) | 334 (404)                           | 403 (433)                              | 455 (456)                   |
| PdNiA (Pd)     | 447 (447)                           | 479 (479)                              | 408 (410)                   |
| Pd0.5Ni10CZA   | 334                                 | 406                                    | 460                         |
| Pd2Ni10CZA     | 339                                 | 410                                    | 464                         |
| Ni10CZA        | 637                                 | 668                                    | 770                         |
| NiCZ           | 498                                 | 520                                    | >773                        |

temperaturas de isoconversión al 50% de los catalizadores bimetálicos comparadas con la serie análoga de Pd [4,5] y referencias de Ni y bimetálicas con 1% en peso de Pd y distintas cargas de Ni (0.5 y 2% en peso).

El estudio por DRIFTS en condiciones de reacción *in-situ* muestra en todos los catalizadores, tras contacto con la mezcla CO+O<sub>2</sub>, la aparición de bandas asignables a CO adsorbido sobre Pd metálico en diferentes modos de coordinación. La presencia de NO en la mezcla produce la aparición de bandas atribuibles a CO adsorbido sobre Pd oxidado, retrasando la aparición de especies adsorbidas sobre Pd metálico, lo que explica la disminución de actividad de oxidación de CO. La comparación entre muestras mono y bimetálicas en experimentos de adsorción de CO post-reacción sugiere que las diferencias catalíticas no deben ser atribuidas a la generación de aleaciones Pd-Ni, como se confirma en experimentos paralelos de XANES-*in situ*. El efecto de la presencia de Ni en estos experimentos apunta en el sentido de promover los contactos Pd-CZ, al menos en los sistemas soportados sobre xCZA y, en particular, para el soportado sobre 10CZA, en correlación con los estudios mediante XEDS.

Los sitios más activos para la oxidación de CO se encuentran en la interfase entre las partículas de Pd, donde se activa el CO y las vacantes aniónicas formadas en el óxido mixto donde se activan las moléculas de O<sub>2</sub>. La presencia de Ni induce una mayor interacción del Pd con el óxido de Ce-Zr, siendo este factor el principal responsable de la mejor capacidad de oxidación de las muestras bimetálicas con soporte mixto CeZrO<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este fenómeno no afecta a las muestras soportadas en alúmina que presentan una idéntica actividad catalítica, y es ligeramente perjudicial en el caso de las muestras soportadas en CZ pues el Ni parece bloquear en cierta magnitud a los sitios activos Pd-CeZrO<sub>4</sub>. En cuanto a la reducción de NO los contactos entre Pd y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resultan ser los más activos. La presencia de Ni no produce ningún cambio en el estado electrónico del Pd, según experimentos XANES-*in situ*, siendo las temperaturas a las que aparecen las especies reducidas de Pd, activas para la reducción del NO, análogas a las referencias monometálicas de Pd.

#### Referencias

- 1. G. Vlaic, R. Di Monte, P. Fornasiero, E. Fonda, J. Kaspar, M. Graziani, J. Catal. 182, 378 (1999).
- 2. B. Coq, F. Figueras, J. Mol. Catal. A, 173, 117 (2001).
- 3. M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, A. Iglesias-Juez, C. Belver, A.B. Hungría, J.C. Conesa,

J. Soria J Catal 194, 385 (2000).

<sup>4.</sup> M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, A. Iglesias-Juez, A.B. Hungría, J.A. Anderson, J.C. Conesa J.Soria, *Appl. Catal B* **31** (2001) 39

<sup>5.</sup> A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, A. Iglesias-Juez, A.B. Hungría, J.A. Anderson, J.C. Conesa J.Soria, *Appl. Catal. B* **31** (2001) 51.

## DESACTIVACIÓN DE LOS CONVERTIDORES CATALÍTICOS EMPLEADOS EN AUTOMÓVILES DIESEL

 F. Cabello Galisteo<sup>a\*</sup>, C. Larese<sup>a</sup>, R. Mariscal<sup>a</sup>, M. López Granados<sup>a</sup>, J. L. G. Fierro<sup>a</sup>, R. Fernández-Ruiz<sup>b</sup>, M. Furió<sup>b</sup>
 <sup>a</sup>Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC). C/ Marie Curie s/n. Cantoblanco, 28049 Madrid. e-mail: fcgalisteo@icp.csic.es\*

<sup>b</sup>Servicio Interdepartamental de Investigación. Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid. Cantoblanco, 28049 Madrid.

#### Introducción

Los catalizadores de oxidación diesel (*DOCs*) se emplean en la eliminación de partículas y tratamiento de los gases de escape emitidos por estos motores [1]. La mayoría de los trabajos están centrados en su actuación sobre el control de estas emisiones [2], pero se ha prestado escasa atención a la desactivación de los *DOCs* con el uso. El estudio de las causas responsables de la desactivación de estos catalizadores puede conducir a plantear procedimientos de regeneración que alarguen su vida útil, favoreciendo el cumplimiento de la legislación de emisiones y minimizando la generación de residuos al finalizar el ciclo de vida del automóvil.

#### **Resultados y Discusión**

Se utilizaron convertidores catalíticos del escape de automóviles (Ford Galaxy 1.9 TDI) con 48.000 y 77.000 km (D48G y D77G, respectivamente). También se estudió como referencia un catalizador fresco con 0 km (D00G). Dada la existencia de un gradiente de concentración axial de contaminantes en el convertidor [3], se ha tomado muestra en los primeros milímetros a la entrada del monolito, donde la concentración de contaminantes es mayor.

Los contaminantes se determinaron mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido con detector de energía dispersiva de rayos-X (SEM-EDS) *(Fig. 1)*. La muestra (láminas de monolito) se orientó perpendicularmente al haz de electrones. Se observó que no existe pérdida de Pt por atrición en los catalizadores usados, por lo que la desactivación debe tener otro origen. Los principales contaminantes inorgánicos son S (procedente del combustible y de los aditivos del lubricante); P, Ca y Zn (presentes en los aditivos del aceite lubricante); Fe (proveniente de la corrosión de las zonas metálicas del motor) y Si (aditivo del combustible o elastómero de sellado de juntas metálicas). La concentración de los contaminantes aumenta con el kilometraje, mientras que el S es el elemento mayoritario que se concentra más en D48G (TXRF).



Figura 1. Espectros EDS del catalizador fresco D00G, y de los catalizadores usados D48G y D77G.

Los análisis por XPS confirmaron las tendencias esperadas de los niveles de Si, P y S con el kilometraje. Los valores de las energías de ligadura de estos elementos corresponden a altos estados de oxidación, lo que puede indicar la presencia de estos contaminantes mayoritarios en forma de silicatos, fosfatos y sulfatos. La técnica de XRD puso de manifiesto que estos contaminantes interaccionan con el "washcoat" con el que forman  $Al_2(SO_4)_3$  y  $AIPO_4$  [4].

Los contaminantes orgánicos se caracterizaron mediante calentamiento de la muestra usada a temperatura programada en una atmósfera de aire, y siguiendo la evolución del CO<sub>2</sub> procedente de los residuos carbonosos mediante espectrometría de masas. Se identificaron dos tipos de residuos hidrocarbonados, siendo su acumulación mayor con el kilometraje.

La *Fig.* 2 muestra las curvas de "light-off" de conversiones de  $C_3H_6$ , NO y CO en las muestras fresca y usadas. Se observa que el grado de desactivación no es lineal con el kilometraje. Por ello, ningún contaminante justifica por sí mismo la desactivación observada en los *DOCs*, aunque no se descarta la posibilidad de que alguno alcance un umbral de envenenamiento en *D48G*. Puede existir, además, desactivación debida a fenómenos térmicos. Para estudiarla se realizaron experimentos de envejecimiento en el laboratorio. La *Fig.* 3 muestra la desactivación térmica producida a 873 K en atmósfera de O<sub>2</sub>/Ar y H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>/Ar en el catalizador fresco. Estos resultados son consistentes con la hipótesis de que la sinterización de Pt puede ser un motivo de desactivación con un impacto manifiesto en las propiedades catalíticas.



**Fig.2.** Conversión de NO, CO y  $C_3H_6$  en el catalizador fresco D00G( $\bigcirc$ ), y los catalizadores usados D48G( $\blacksquare$ ) y D77G( $\blacktriangle$ ).

**Fig.3.** Conversión de NO, CO y  $C_3H_6$  en el catalizador fresco (D00G)( $\bigcirc$ ), tras calcinar secuencialmente a 873 K en atmósfera seca durante 10 h ( $\triangle$ ), 20 h ( $\square$ ), y en atmósfera húmeda durante 10 h ( $\blacktriangle$ ).

#### Agradecimientos

Se agradece la financiación de este trabajo al MCYT (proyecto MAT2000-2004-C02-01) y CAM (proyecto 07M/0081/2002). F.C.G. agradece al MECD la beca predoctoral de FPU.

#### Referencias

[1] Farrauto R. J. and Voss K. E., Appl. Catal. B: Environmental 10 (1996) 29.

[2] Lox E. S. J. and Engler B. H., in: Environmental Catalysis, eds. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Wiley-VCH, New York, 1999) ch. 1.

[3] Fernández-Ruiz R., Furió M., Cabello Galisteo F., Larese C., López Granados M., Mariscal R. and Fierro J. L. G, Anal. Chem.74 (2002) 5463.

[4] Rokosz M. J., Chen A. E. and Lowe-Ma. C. K., Appl. Catal. B: Environmental, 33 (2001) 205.

#### <u>M.A. Centeno</u>, C. Portales, M. Romero, M. Martínez y J.A. Odriozola Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla. Centro Mixto Universidad de Sevilla-CSIC. Avda. Americo Vespuccio s/n. 41092 Sevilla.

En los últimos años los estudios sobre reacciones de oxidación que impliquen el uso de catalizadores de oro soportados se ha visto incrementado enormemente, todo a partir de la constatación de que la actividad catalítica de este metal, hasta entonces considerado como la menor de los metales nobles, puede ser muy elevada, siempre que éste se halle en forma de nanopartículas (típicamente menor de 4nm) y soportados sobre un sólido adecuado, generalmente un óxido metálico. En general, las investigaciones parecen confirmar que la actividad del catalizador aumenta conforme disminuye el tamaño de la partículas de oro presentes. En base a estas observaciones, muchos estudios se han centrado en determinar las condiciones de síntesis propicias para la obtención de catalizadores con el menor tamaño posible de estas nanopartículas de oro. Sin embargo, recientes estudios, ponen de manifiesto que, aún siendo necesario la presencia de nanopartículas de oro, la naturaleza del soporte juega un papel determinante en las propiedades catalíticas de estos sistemas. Así, se ha descrito que cuando el soporte es un óxido metálico de transición susceptible de ser reducido (por ejemplo, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) la actividad del sistema a la oxidación de CO se incrementa, debido a la habilidad del soporte de suministrar oxígeno reactivo y de servir como reserva de oxígeno. En este tipo de sistemas con soportes "activos", la actividad catalítica no está controlada por el tamaño de las partículas de oro sino por la estructura de la interfase metalsoporte, sobre todo en catalizadores con baja carga metálica, donde las partículas metálicas están lo suficientemente alejadas unas de otras, y el aporte de oxígeno del soporte no es un paso limitante de la reacción.

En el presente trabajo se estudia la reacción de oxidación de CO a CO<sub>2</sub> sobre catalizadores de oro soportados sobre CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dado las conocidas propiedades redox de cerio, el óxido de cerio debe ser considerado como uno de estos "soportes activos". El objetivo del trabajo es comprobar el papel determinante del soporte en estos sistemas.

Dos soportes  $CeO_2/Al_2O_3$  (10% en peso de  $CeO_2$ ) fueron sintetizados por el método sol-gel mediante un procedimiento idéntico y se calcinaron 4 horas a 500°C. Posteriormente, el oro ( $\oplus 0.3\%$  en peso) fue depositado sobre estos soportes por el método de precipitación-deposición descrito por Haruta, variando el pH y, en un caso, la temperatura de deposición (ver tabla 1).

| Tabla 1. Condiciones de Síntesis |                         |             |              |  |  |  |
|----------------------------------|-------------------------|-------------|--------------|--|--|--|
| Muestra                          | Condiciones de Síntesis |             |              |  |  |  |
|                                  | pН                      | Temperatura | Soporte      |  |  |  |
|                                  | -                       | (°C)        | _            |  |  |  |
| CeAl1                            |                         |             |              |  |  |  |
| CeAl2                            |                         |             |              |  |  |  |
| AuCeAl5                          | 5.24                    | 70          | CeAll        |  |  |  |
| AuCeAl7                          | 7.60                    | 70          | CeAl2        |  |  |  |
| AuCeAl9                          | 9.02                    | 70          | CeAll        |  |  |  |
| AuCeAl11                         | 11.0                    | 70          | CeAl2        |  |  |  |
| AuCeAl7r                         | 7.05                    | 25          | CeAl1+ CeAl2 |  |  |  |

Los soportes y los catalizadores obtenidos fueron caracterizados por DRX, UV-Vis, Fluorescencia de Rayos X, Microscopía electrónica de Transmisión (TEM), Análisis Textural, Análisis

O27

Termogravimétrico (ATD/TG) y Espectroscopia Infrarroja de Reflectancia Difusa (DRIFTS). La actividad catalítica fue evaluada por espectrometría de masas.

Los resultados de caracterización estructural ponen de manifiesto la existencia de ligeras diferencias en las propiedades electrónicas y superficiales de la fase CeO<sub>2</sub> presentes en ambos soportes, aún cuando ambos fueron preparados siguiendo la misma receta. En cuanto a los catalizadores con oro, los datos de TEM indican que el oro se deposita preferentemente sobre los átomos de Cerio. Por otra parte, el cambio en el pH y la temperatura del proceso de deposición de oro no parece afectar ni a la cantidad total de oro ni al tamaño medio de las partículas metálicas depositadas. Sin embargo, los resultados de UV-Vis muestran que si existen cambios en las propiedades electrónicas de los átomos de cerio (band-gap) y de oro (posición de la banda de plasmón superficial) de un sólido a otro. Estas propiedades electrónicas si dependen de las propiedades electrónicas del soporte seleccionado y correlacionan con la actividad catalítica a la oxidación de CO del sistema.

Por tanto podemos concluir que en catalizadores Au/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, las propiedades electrónicas de los átomos de cerio del soporte son un factor más decisivo que el tamaño final de las partículas de oro soportadas en la actividad mostrada por estos sistemas a la oxidación de CO.



Figura 1. Correlación entre las posiciones del band-gap de Cerio y de la banda de plasmón superficial de oro a partir de los resultados de UV-Vis y la actividad catalítica a la oxidación de Co a  $CO_2$  de catalizadores Au/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### FORMACIÓN DE N2O EN LA REDUCCIÓN DE NOx CON NH3 A BAJA TEMPERATURA

Silvia Suárez, Juan Antonio Martín, Malcolm Yates, Pedro Avila, Jesús Blanco Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, c/ Marie Curie s/n, Catoblanco, 28049 Madrid. Correo electrónico: ssuarez@icp.csic.es. Tel.: +34 915854880. FAX.: +34 915854760.

## Resumen

Se ha estudiado la formación de N<sub>2</sub>O en la reacción de Reducción Catalítica Selectiva de NO<sub>x</sub> (NO+NO<sub>2</sub>) con amoniaco (SCR), a bajas temperaturas (180-230°C) y utilizando catalizadores de CuO-NiO y V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soportados sobre estructuras monolíticas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>. Se ha analizado la influencia de diferentes parámetros relacionados con la composición de los catalizadores y las condiciones de operación: temperatura, relaciónes NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> y NO/NO<sub>x</sub>. Además, se ha estudiado la posible contribución de la reacción secundaria de oxidación de amoniaco en la selectividad del proceso. En general, la formación de N<sub>2</sub>O sigue el siguiente orden decreciente: CuO-NiO/TiO<sub>2</sub> > CuO-NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>  $\equiv$  V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los resultados obtenidos han permitido concluir que, en las condiciones de operación seleccionadas, el óxido nitroso procede principalmente de la propia reacción entre los NO<sub>x</sub> y el NH<sub>3</sub>, viéndose muy afectado por la concentración de NO<sub>2</sub> en la alimentación.

#### Introducción

El proceso de reducción catalítica selectiva SCR de NO<sub>x</sub> con NH<sub>3</sub> en exceso de oxígeno, ha sido extensamente estudiado desde principios de los años 70 [1]. Sin embargo, los trabajos donde se presta atención a la formación de N<sub>2</sub>O, como producto secundario de la reacción son escasos, especialmente cuando se opera a baja temperatura [2]. La importancia que ha adquirido este compuesto en los últimos años, es debida al reconocimiento de su gran contribución al llamado efecto invernadero y su capacidad para destruir el ozono estratosférico. Entre los catalizadores SCR comerciales, los sistemas CuO-NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> y V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> han mostrado excelentes resultados para la eliminación de NO<sub>x</sub> procedentes de fuentes fijas, como son las plantas de ácido nítrico, donde, dependiendo del diseño de la planta, el catalizador SCR debe operar en un intervalo de temperatura comprendido entre 180°C y 400°C. El objetivo de este trabajo ha sido estudiar la influencia de la naturaleza del soporte, de la fase activa y de las condiciones de operación, en la formación de N<sub>2</sub>O durante la reacción SCR en el intervalo de temperatura entre 180-230°C.

#### Parte experimental

Los catalizadores se prepararon según el procedimiento descrito en un trabajo previo [3], utilizando soportes monolíticos basados en  $Al_2O_3$  o TiO<sub>2</sub> y silicato de magnesio como aglomerante. La fase activa (CuO/NiO ó V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), que se incorporó mediante impregnación del soporte en una disolución acuosa de nitrato de cobre y niquel o sulfato de vanadilo, según los casos, corresponde a los contenidos que mostraron mayor actividad en la reacción SCR: CuO-NiO/TiO<sub>2</sub> (1.7-0,2 %peso), CuO-NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6.4-0.6 %peso), V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> (5,1 %peso), V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5,5 %peso). Los materiales se caracterizaron mediante diferentes técnicas, como ICP-Plasma, DRX, adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, porosimetría de mercurio, RTP-H<sub>2</sub>, DTP-NH<sub>3</sub>, entre otras. Las medidas de actividad catalítica se realizaron en un reactor tubular de vidrio que opera en régimen integral, pudiendo analizar en todo momento la concentración de NO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub> y N<sub>2</sub>O, tanto a la entrada como a la salida del reactor [3].

#### Resultados y discusión

En la Figura 1, a, b, y c se muestra la formación de N<sub>2</sub>O como producto de la reacción SCR de NO<sub>x</sub> con NH<sub>3</sub>, 3%vol. de O<sub>2</sub> (N<sub>2</sub> gas portador) en función de la temperatura y de las relaciones [NH<sub>3</sub>]/[NO<sub>x</sub>] y [NO]/[NO<sub>x</sub>] en la alimentación, para los cuatro catalizadores ensayados. Los catalizadores de CuO contiene asimismo NiO en una relación CuO:NiO = 10:1 en peso. Como se puede apreciar en la Figura 1, los catalizadores de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> no presentan tendencia alguna a la

formación de N<sub>2</sub>O. Sin embargo, el comportamiento de los catalizadores de CuO/NiO es diferente dependiendo del soporte. En estos últimos, la formación de N<sub>2</sub>O se encuentra favorecida al aumentar la temperatura (Fig. 1a) y la concentración relativa de NH<sub>3</sub> (Fig. 1b) y NO<sub>2</sub> (Fig. 1c) en la alimentación. Un parámetro especialmente importante es la presencia de NO<sub>2</sub> en la mezcla de alimentación. Incluso el catalizador de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>, que no forma N<sub>2</sub>O en las condiciones de operación reflejadas en la Figura 1, presenta una S<sub>N<sub>2</sub>O</sub> = 34 % para una mezcla de alimentación formada por: [NO<sub>2</sub>] = [NH<sub>3</sub>] = 1.000 ppm, [O<sub>2</sub>] = 3 %vol., [N<sub>2</sub>] = balance.

En los catalizadores de CuO-NiO queda patente el efecto de la naturaleza del soporte. Así, para el CuO-NiO/TiO<sub>2</sub> se observa una mayor concentración de N<sub>2</sub>O a la salida del reactor, que para el CuO-NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por otra, parte la concentración de fase activa, es otro parámetro importante en la selectividad del proceso SCR. El estudio realizado con la serie de CuO-NiO/TiO<sub>2</sub>, con diferente contenido en fase activa (1 %peso< [CuO] < 4 %peso) indica que al aumentar el contenido en óxido, se favorece la formación de N<sub>2</sub>O. De acuerdo con los resultados de DRX, esto parece estar relacionado con la presencia de fase cristalina de CuO.

Por otra parte, los estudios llevados a cabo para analizar el comportamiento de los catalizadores en la reacción de oxidación de NH<sub>3</sub>  $([NH_3] = 1000 \text{ ppm}, [O_2] = 3 \% \text{vol. T} = 180-$ 450 °C) indican, de nuevo, el efecto del soporte, además de reflejar la influencia de la fase activa, tanto en la conversión de NH<sub>3</sub> como en la formación de óxido nitroso. Estos resultados, junto con los de RTP-H<sub>2</sub> apuntan a que cuanto más fácilmente reducible es el catalizador, mayor es su tendencia hacia la formación de N<sub>2</sub>O.

Los experimentos DTP-NH<sub>3</sub> tras adsorción de NH<sub>3</sub> a 180°C, muestran la mayor reactividad de las especies NH<sub>x</sub> adsorbidas disociativamente en los catalizadores de CuO-NiO y la importancia de la dispersión de la fase activa.

Los resultados obtenidos permiten concluir que el  $N_2O$  formado en el proceso, en el intervalo de baja temperatura, está principalmente relacionado con la propia reacción entre los  $NO_x$  y el  $NH_3$ .

#### Bibliografía

- [1] H. Bosch, F. Janssen, Catal. Today 2 (1988) 369.
- [2] C.U.I. Odenbrand, P.L.T. Gabrielson, J.G.M. Brandin, L.A.H. Andesson, Appl. Catal. 78 (1991) 109.

[3] J. Blanco, P. Avila, S. Suárez, J.A. Martín, C. Knapp, AV = 12,35 Nm  $h^{-1}$ , P = 120 kPa. Appl. Catal. B 28 (2000) 235-244.



Figura 1. Formación de N<sub>2</sub>O durante la reacción SCR para los catalizadores: (**I**) CuNiTi, (**I**) CuNiAl, (**O**) VAl y (**O**) VTi en función de: a) temperatura, b) [NH<sub>3</sub>]/[NO<sub>x</sub>], y c) [NO]/[NO<sub>x</sub>]. GHSV(C.N.) = 10.200 h<sup>-1</sup>, v<sub>L</sub> = 0.98 Nm s<sup>-1</sup>, AV = 12,35 Nm h<sup>-1</sup>, P = 120 kPa.

## APROVECHAMIENTO DE CENIZAS DE COQUE DE PETROLEO COMO FASE ACTIVA DE CATALIZADORES CARBONOSOS PARA LA REDUCCIÓN DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO

M.E. Gálvez, M.J. Lázaro, R. Moliner Instituto de Carboquímica. CSIC. Miguel Luesma Castán,4. 50015, Zaragoza, España

## Introducción

La reducción selectiva catalítica (SCR) se ha convertido últimamente en una de las tecnologías fundamentales para la eliminación efectiva de óxidos de nitrógeno. Este proceso ha sido ampliamente estudiado y aplicado en los últimos años [1]. No obstante, la investigación continúa, de cara a la obtención de sistemas catalíticos más activos, prácticos y resistentes [2]. Los procesos SCR comerciales utilizan catalizadores de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soportado en TiO<sub>2</sub>, activos a temperaturas mayores de 350°C [3,4]. Los catalizadores basados en carbón activo resultan efectivos a temperaturas más bajas (100-250°C) [5], sin embargo han de ser utilizados a tiempos de residencia mayores. La actividad de estos materiales carbonosos puede ser incrementada mediante diferentes modificaciones y tratamientos, o mediante la adición de una fase metálica catalíticamente activa, como por ejemplo óxidos de Cu, Fe, Mn o V [6]. La adición de estos materiales supone un aumento considerable de los costes de operación.

En trabajos recientes presentamos unos catalizadores preparados con diferentes carbonizados y carbones activados, obtenidos a partir de un carbón de bajo rango, dopados con las cenizas de un coque de petróleo (PCA). Estos materiales se caracterizaron [7], se cuantificó su actividad en la reducción directa de NO, en ausencia de un agente reductor añadido externamente [8], y también en presencia de amoniaco [9]. Se observó que el comportamiento de las cenizas no difería mucho del de los compuestos modelo de vanadio utilizados como referencia,  $V_2O_5$  y NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>. En presencia de amoniaco se alcanzaban conversiones de NO considerables y alta selectividad a N<sub>2</sub> a temperaturas relativamente bajas 150°C. La actividad catalítica de los metales contenidos en las cenizas quedó demostrada. En este trabajo se completa el estudio al evaluar la actividad y selectividad de estos materiales en un rango de temperaturas más amplio y en unas condiciones más cercanas a las de un proceso SCR real, esto es, en presencia de vapor de agua y SO<sub>2</sub>.

# Experimental

<u>Preparación de los catalizadores</u>: Como precursor del soporte carbonoso se eligió un carbón de bajo rango de las minas de SAMCA en Teruel. Este carbón fue pirolizado a 800°C en N<sub>2</sub> y posteriormente activado con un 20% de vapor a 750°C. El carbon activado obtenido, llamado SCA750, se utilizó como soporte en la preparación de dos catalizadores, uno con V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (SCA750+V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) y otro con las cenizas de un coque de petróleo procedente de la refinería de REPSOL-YPF en Puertollano (SCA750+PCA).

<u>Caracterización</u>: Tanto el soporte como los catalizadores preparados se caracterizaron física y químicamente mediante adsorción de  $N_2$  a 77K, quimisorción de  $O_2$  y  $NH_3$  y desorción a temperatura programada (TPD).

<u>Test de reducción de NO<sub>x</sub></u>: La actividad de los catalizadores fue determinada en un pequeño reactor de lecho fijo conectado a un espectrómetro de masas. En todos los casos se alimentaron 1000 ppm de NO, 1500 ppm NH<sub>3</sub> y 3,5% de O<sub>2</sub> en Ar. Los tests se llevaron a cabo a temperaturas entre 50 y 400°C, en ausencia de agua y SO<sub>2</sub>, añadiendo un 10% de vapor de agua y añadiendo 10% agua más 200 ppm de SO<sub>2</sub>.

71

#### Resultados

Los valores de área superficial específica se obtuvieron mediante la aplicación de la ecuación BET a las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub>. Estos valores eran un poco menores para los catalizadores que para el soporte sin dopar, indicando la existencia de un cierto bloqueo de la estructura porosa, ligeramente más apreciable en el caso del preparado con las cenizas. La capacidad de absorber oxígeno aumenta al dopar tanto con V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como con las cenizas, indicando un aumento en el número de centros activos que podrían estar involucrados en un proceso redox. Lo mismo ocurre la capacidad de adsorber amoniaco, sobre todo para el catalizador preparado con V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, señal de que el número de centros activos capaces de fijar el amoniaco aumenta al cargar el compuesto de vanadio. Por lo que respecta a las cantidades de CO y CO<sub>2</sub> recogidas en los experimentos de desorción a temperatura programada, éstas son mayores para los catalizadores que para el soporte sin dopar. El aumento es más marcado en el caso del catalizador preparado con las cenizas, debido probablemente a la presencia de otros metales aparte de V, como Ni y Fe.

La figura 1 muestra la evolución de la actividad con la temperatura, tanto para los catalizadores como para al soporte carbonoso. Las tres curvas presentan formas similares. La actividad aumenta considerablemente con la temperatura, sobre todo al dopar con los compuestos de vanadio. Α 200°C se alcanzan conversiones próximas a1 80%. ligeramente superiores para el catalizador preparado con V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. La selectividad en cambio disminuye considerablemente con la temperatura, debido posiblemente a la medida en el espectrómetro de masas del CO y CO<sub>2</sub> correspondientes a las masas 28 y 44, generados por la combustión del soporte carbonoso.



**Figura 1**. Reducción NO al aumentar la temperatura

Al igual que aparece ampliamente reflejado en la literatura [10], la adición de agua a la mezcla de reacción causa una disminución muy importante en la actividad. La presencia de trazas de SO<sub>2</sub>, que envenena los catalizadores basados en TiO<sub>2</sub> [2,11], no parece ejercer influencia alguna en la conversión de NO, si bien a altas temperaturas parece observarse un ligero aumento de la actividad.

#### Referencias

- [1] Bosh H, Janssen F. Catal Today 1987;2:369-521.
- [2] Hums E. Catal Today 1998;42:25-35.
- [3] Pârvulescu VI, Grange P, Delmon B. Catal Today 1998;46:233-316.
- [4] Forzatti P. Appl Catal A:General 2001;222:221-236.
- [5] Olson DG, Tsuji K, Shiraishi I. Fuel Proc Technol 2000;65-66:393-405.
- [6] Zhu Z, Liu Z, Liu S, Niu H. Appl Catal B: Environ 2001;30:267-276.
- [7] Vassilev SV, Braekman-Danheux C, Moliner R, Suelves I, Lázaro MJ, Thiemann T. Fuel 2002;81:1281-1296.
- [8] Lázaro MJ, Suelves I, Moliner R, Vassilev SV, Brakman-Danheux C. Fuel 2003;82:771-782.
- [9] Moliner R, Lázaro MJ, Gálvez ME. Abstracts and Programme, Oral Presentations. Eurocarbon 2000 (Belin, Germany):323-324.
- [10] Marbán G, Antuña R, Fuertes AB. Appl Catal B: Environ 2003;41:323-338.
- [11] Amidiris MD, Wachs IE, Deo G, Jeng JM, Kim DS. J Catal 1996;161:247-25.

# ARCILLAS PILAREADAS COMO CATALIZADORES PARA LA REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA DE NO CON CH 4 EN EXCESO DE O2

P. Salerno, F.R. Pérez, A. Bahamonde, P. Avila, S. Mendioroz Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC) C./ Marie Curie s/n. Cantoblanco. 28049. Madrid

## Introducción

El proceso SCR (de la terminología anglosajona Reducción Catalítica Selectiva) de NOx que emplea NH<sub>3</sub> como agente reductor, permite eliminar la mayor parte de los óxidos de nitrógeno contenidos en los efluentes gaseosos de los sistemas fijos de combustión, sin embargo, el uso del amoniaco en zonas urbanas presenta grandes inconvenientes por los problemas de seguridad que conlleva su almacenamiento, y la posible contaminación que originarían las emisiones de amoniaco no consumido en la reacción. El objetivo de este trabajo es sustituir el reductor convencional de estos procesos, amoniaco, por hidrocarburos, preferentemente metano que es el componente principal del gas natural, por su mayor disponibilidad y menor peligrosidad.

Para la eliminación de NOx con hidrocarburos en condiciones oxidantes se ha venido usando catalizadores basados en óxidos, alumina, zirconia, titania, y fundamentalmente. Si bien hasta la fecha no se ha encontrdo un sistema eficaz y estable. La utilización de arcillas pilareadas como soporte es muy reciente. Yang et al [1] estudiaron catalizadores basados en Me-PILC (siendo Me: Al, Ti, ó Zr) intercambiada con  $Cu^{2+}$ , con y sin dopaje de  $Ce_2O_3$ , en la reducción selectiva de NOx con etileno. Observaron, que, en cualquier caso, la elevada actividad era debida a una combinación única de las propiedades redox del  $Cu^{2+}$  y la fuerte acidez Lewis de la arcilla pilareada. El objetivo concreto de este trabajo ha sido el uso de arcillas pilareadas con aluminio como soporte de catalizadores de Rodio para la SCR de NOx con CH<sub>4</sub> en presencia de O<sub>2</sub>, estudiando concretamente la influencia del contenido de aluminio del soporte en la actividad catalítica.

## Resultados

El material de partida utilizado para este estudio ha sido una esmectita española suministrada por TOLSA, S.A.y se ha utilizado un procedimiento de pilareado descrito anteriormente [2] con una calcinación, para el completo anclaje de los pilares, a 350°C durante 2h. Los soportes se etiquetaron como **AIX** siendo X los meqAl/g arcilla utilizados en la preparación. Las principales características fisicoquímicas utilizando DRX, ads.-des. de N<sub>2</sub> y quimisorción de NH<sub>3</sub> a 30°C se muestran en la tabla.

| Soportes |                  |      |                    | Cataliz                     | zadores            |                    |
|----------|------------------|------|--------------------|-----------------------------|--------------------|--------------------|
| meqAl/g  | d <sub>001</sub> | SBET | Vµporos,           | Acidez                      | S <sub>BET</sub> , | Vµporos            |
|          | nm               | m²/g | cm <sup>3</sup> /g | $\mu$ molNH <sub>3</sub> /g | m²/g               | cm <sup>3</sup> /g |
| 20       | 1,7              | 289  | 0,055              | 48                          | 246                | 0,049              |
| 10       | 1,7              | 325  | 0,064              | 45                          | 280                | 0,057              |
| 5        | -                | 174  | 0,026              | 35                          | 131                | 0,018              |

Los catalizadores se prepararon por impregnación a humedad incipiente con una solución de RhCl<sub>3</sub> tal que la cantidad incorporada de Rh sea 0.5% en peso. Los catalizadores fueron obtenidos tras una calcinación en aire en atmósfera estática a 500°C durante 2h. Estos catalizadores se probaron para la reacción de Reducción de NO con CH<sub>4</sub> en presencia de O<sub>2</sub> en un reactor tubular de lecho fijo que opera en régimen integral, en las siguientes condiciones, las cuales fueron seleccionadas tras realizar los estudios correspondientes de difusión: [NO]=1000 ppm, [CH4]=2000 ppm, [O<sub>2</sub>]=5%, GHSV=40.000 h<sup>-1</sup>, v lineal=0,5 m/s y a temperaturas entre 350 y 450 °C. Los análisis se realizaron en

continuo utilizando las técnicas de quimiluminiscencia para el análisis de los óxidos de nitrógeno y cromatografía de gaseas para el resto de los productos ( $CO_2$ ,  $CH_4$  y  $O_2$ ). Los resultados se muestran en la figura adjunta y que indica que se obtiene un aumento en la conversión de NO con la temperatura sobre todos los catalizadores, siendo este aumento más importante sobre el RhAl20. En todos los casos la temperatura favorece aun más la combustión de  $CH_4$ , reflejándose en los cambios de selectividad experimentados por las muestras. Definiendo la selectividad como los moles de  $CH_4$  empleados en la reducción selectiva de NO frente a los totales reaccionados, el más selectivo a todas las temperaturas es el RhAl20, mostrando diferencias de hasta un 50% respecto al RhAl10, a 450°C.

## Discusión

La relación Al/arcilla en la fase de síntesis de los soportes, afecta tanto a la superficie y microporosidad, como a la acidez del material resultante. En el caso del Al5 apenas se ha producido una ordenación por inclusión parcial de oligocatión, siendo la acidez residual bastante mas baja que en los otros dos (Tabla). Estos cambios en las propiedades de los soportes implicarán diferencias en la forma de anclaje y en la dispersión de la



fase activa en la preparación del catalizador. Consecuentemente, al incorporar el Rh, los cambios introducidos tanto en área superficial como en porosidad, son mayores en el catalizador RhAl5, en el que parece evidente, una obstrucción parcial de la superficie interna del soporte por la fase activa, acumulándose ésta en la boca de los poros, y aumentando el tamaño de los *clusters* de Rh; ello significará una mayor facilidad para la combustión del metano, explicando así los resultados obtenidos. La mayor acidez del Al20, probablemente procedente del exceso de catión Al introducido [2], podría justificar a su vez, una mejor dispersión del metal (que incluso podría estar parcialmente intercambiado) en el catalizador correspondiente, lo que redundaría en beneficio de la reducción del NO [3].

## Conclusiones

En las condiciones de reacción estudiadas se ha podido establecer que la acidez así como una elevada área superficial, especialmente microporosa, de los soportes involucrados, (consecuencia de la proporción de Al en la fase de síntesis) favorecen la actividad de catalizadores basados en Rh/AlPILC, los cuales han mostrado ser no sólo activos sino también altamente selectivos para la reducción de NO con  $CH_4$  en presencia de  $O_2$ .

## Agradecimientos

Los autores desean agradecer a la Comunidad de Madrid por la financiación del proyecto CAM 07M/0119/2000 gracias al cual se han podido obtener estos resultados.

## Referencias

[1] R. T. Yang, N. Tharappiwattananon, R.Q. Long, Applied Catalysis B: Environmental 19 (1998) 289.

- [2] P. Salerno, S. Mendioroz, Appl. Clay Sci., 22 (2002) 115.
- [3] E.S.J. Lox, B.H. Engler, Environmental Catálisis, G. Ertl, H. Knözinger, J. Witkamp(Eds.). Wiley-VCh. (1999).

## REACCIONES TIPO TEST PARA LA CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

B. Iñarra, I. Landa, M. P. González-Marcos y M. A. Gutiérrez-Ortiz Dpto. Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad del País Vasco/E.H.U. Apto 644. E-48080 Bilbao (España), E-mail: iqpguorm@lg.ehu.es Tlfno: 946.012.682, Fax: 946.015.963

## Introducción

Los catalizadores bimetálicos platino-renio soportados sobre alúmina han sido objeto de numerosos estudios desde que Kluksdahl (1968) descubrió el efecto beneficioso de la adición de renio al catalizador clásico de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> empleado en el reformado catalítico de hidrocarburos [1]. En el presente estudio se ha intentado caracterizar de forma sencilla los catalizadores de platino-renio soportados sobre alúmina mediante el empleo de reacciones tipo test. Según Menon y Paál (1997) [2], las reacciones de ganancia o pérdida de hidrógeno se producen sobre la superficie del metal mientras que las reacciones que suponen una reordenación de la cadena ocurren sobre los centros ácidos.

En este estudio se ha optado por realizar la deshidrogenación de ciclohexano y el reformado de *n*-heptano con una serie de catalizadores preparados expresamente para el presente estudio. Los resultados obtenidos han sido implementados con el estudio de un catalizador Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial y con la caracterización de los catalizadores mediante métodos convencionales.

# Experimental

Los catalizadores monometálicos han sido preparados por impregnación de la fase metálica (Pt ó Re) sobre una  $\gamma$ -alúmina. Por otro lado los catalizadores bimetálicos han sido preparados por reducción catalítica, según el método descrito por Pieck y cols. [3,4]. La activación del catalizador se realiza por calcinación a 500°C y posterior reducción a la misma temperatura.

Los catalizadores han sido caracterizados mediante técnicas convencionales como la evaluación de la dispersión por quimisorción de hidrógeno, que se ha llevado a cabo a 30°C, medidas de acidez, realizadas con ensayos de desorción de amoniaco a temperatura programada y evaluación del área superficial por fisisorción de nitrógeno a temperatura de ebullición de nitrógeno líquido.

La reacción de deshidrogenación de ciclohexano se ha llevado a cabo en régimen diferencial y velocidades lineales elevadas. El único producto obtenido ha sido el benceno y no se ha observado desactivación del catalizador. Ésta es una reacción insensible a la estructura del catalizador y por lo tanto puede ser empleada como método de evaluación indirecta de los centros metálicos accesibles.

El reformado de *n*-heptano se ha realizado del mismo modo que la reacción anterior. En este caso se ha observado una importante desactivación. Ésta es una reacción sensible a la estructura cuya distribución de productos depende de las características del catalizador y que involucra tanto centros metálicos como ácidos. Debido al elevado número de productos que se genera en esta reacción se han reagrupado según su ruta de formación, estudiando el craqueo, la hidrogenolisis, la deshidrogenación, la isomerización, la ciclación y la aromatización.

# Resultados y discusión

Las características de los catalizadores empleados se muestran en la Tabla 1, siendo I-F el catalizador industrial.

Los resultados obtenidos en la deshidrogenación de ciclohexano muestran un incremento de la velocidad intrínseca de los centros activos (TOF) con la adición del renio, mientras que el aumento de la carga de platino da lugar a una disminución del TOF.

| Nombre        | $Al_2O_3$ | 10.00 | 03.00 | 03.03 | 00.03 | I-F  |
|---------------|-----------|-------|-------|-------|-------|------|
| %Pt (nominal) | 0,0       | 1,0   | 0,3   | 0,3   | 0,0   | 0,3  |
| %Re (nominal) | 0,0       | 0,0   | 0,0   | 0,3   | 0,3   | 0,3  |
| Dispersión    | -         | 0,40  | 0,32  | 0,39  | 0,00  | 0,38 |
| Acidez (u.a.) | 100       | 151   | 125   | 115   | 114   | 167  |

Tabla 1: Nomenclatura y características de los catalizadores

Si se analizan los resultados obtenidos en el reformado de *n*-heptano, al igual que en el caso anterior, se produce un incremento del TOF con la adición del renio, por otro lado se debe resaltar el cambio que se produce en la selectividad.

Así, los catalizadores monometálicos dan lugar fundamentalmente a productos de ciclación, seguidos de productos de isomerización y aromatización. Es de reseñar que el aumento de la carga de platino origina una disminución de la selectividad hacia productos de deshidrogenación, ligada a la mayor acidez del catalizador 10.00, y un aumento hacia productos de aromatización.

Por otro lado se observa que la adición de renio da lugar a un importante aumento de los productos de hidrogenolisis y craqueo probablemente ocasionado por la formación de aleaciones entre los metales. Finalmente, comparando el catalizador industrial y el bimetálico preparado para el estudio es de destacar el aumento en la isomerización, relacionado con la mayor acidez del primero o con la posible presencia de aditivos.

# Conclusiones

A lo largo del presente estudio se ha demostrado que las reacciones tipo test permiten, a través del estudio de la selectividad y actividad, evaluar las características de los catalizadores y representan un método rápido y viable para la caracterización de catalizadores en la industria del refino de petróleo.

# Bibliografía

- [1] Kluksdahl H. E., (1968). "Reforming a sulfur-free naphtha with a platinum-rhenium catalyst". Chevron Research Co. U.S. patent.
- [2] Menon P.G. y Paál Z., (1997). "Some aspects of the mechanisms of catalytic reforming reactions". Industrial and Engineering Chemistry Research, 36 (8), 3282-3291.
- [3] Pieck C. L.; Marecot P. y Barbier J., (1996). "Preparation of Pt-Re/Al2O3 catalysts by surface redox reactions I: Influence of operating variables on Re deposit in the presence of hydrochloric acid". Applied Catalysis A: General, 134 (2), 319-329.
- [4] Pieck C. L.; Marecot P. y Barbier J., (1996). "Preparation of Pt-Re/Al2O3 catalysts by surface redox reactions II: Influence of the acid medium on Re deposition and Pt-Re interaction". Applied Catalysis A: General, 143 (2), 283-298.

# Agradecimientos

Los autores desean agradecer al Ministerio de Ciencia y Tecnología (MAT2001-2082) por su apoyo económico y B. Iñarra al Gobierno Vasco por la beca del Programa de Formación de Investigadores del Departamento de Educación, Universidades e Investigación.

# ESTUDIO DE LOS MECANISMOS DE DESACTIVACIÓN EN CATALIZADORES Ce<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> EMPLEADOS PARA LA OXIDACIÓN HÚMEDA DE FENOL

Cauqui M.A., Delgado J.J. Pérez-Omil, J.A y Rodríguez-Izquierdo J.M. Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Cádiz. Campus del Río San Pedro, Apdo. 40, Puerto Real, 11510, Cádiz. e-mail: miguelangel.cauqui@uca.s

## Introducción

La Oxidación Húmeda con aire u oxígeno, conocida como *Wet Air Oxidation* (WAO) [1], es una de las alternativas más interesantes para el tratamiento integral de aguas residuales de origen industrial, fundamentalmente cuando procedimientos más convencionales como la incineración o los tratamientos biológicos se hacen inviables debido a la concentración y toxicidad de los contaminantes. De igual manera, en los últimos años se ha suscitado un gran interés por la búsqueda de formulaciones catalíticas que permitan suavizar las condiciones de operación típicas de estos procesos. Hablaríamos entonces de tecnologías tipo *CWAO* (*Catalytic Wet Air Oxidation*).

Son varios los autores que han evidenciado la capacidad de los óxidos mixtos de Ce-Mn para transformar contaminantes de naturaleza diversa en condiciones de presión y temperatura muy por debajo de los valores necesarios para los procesos tipo WAO [2,3]. Esto puede entenderse como asociado a la especial capacidad de estos óxidos para sufrir cambios en su estado redox, oxidándose o reduciéndose con facilidad. Uno de los principales retos que plantea la adopción de este tipo de tecnologías es el de conseguir aumentar la durabilidad de los catalizadores empleados, intentando mejorar su estabilidad químico-estructural y reducir al máximo la desactivación de los mismos debida a fenómenos diversos como el *"leaching"* o el envenenamiento de los centros activos por deposición de restos de naturaleza tanto orgánica como inorgánica presentes o formados en el medio de reacción [1].

En el presente trabajo se presentan resultados correspondientes al comportamiento catalítico de una serie de óxidos mixtos de Ce-Mn frente a la reacción de oxidación de un contaminante típico como el fenol, prestando especial atención a los fenómenos de desactivación antes comentados.

Se ha empleado un reactor tipo *slurry* y temperaturas en el rango 80-160°C. Por lo que respecta al comportamiento catalítico de estos óxidos, se han encontrado formulaciones capaces de obtener conversiones de fenol y COT (Carbono Orgánico Total) superiores al 95% para tiempos de contacto reducidos y condiciones de presión parcial de oxígeno y temperatura muy por debajo de las condiciones típicas de procesos de oxidación húmeda no catalizada o en condiciones supercríticas.

La caracterización de los catalizadores usados se ha realizado mediante técnicas como la Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HREM), Análisis Térmico (ATG, DTP, TPO) y Análisis Elemental de Carbono. Dicho análisis pone de manifiesto la formación de un depósito carbonoso de naturaleza polimérica sobre la superficie de los catalizadores (figura 1). El análisis cuantitativo de estos depósitos indica que contienen cantidades significativas de carbón, sobre todo en el caso de muestras usadas en ensayos a baja temperatura. Así, por ejemplo, a temperaturas entre 80-110°C, la reducción del fenol inicialmente en disolución (650 ppm) es prácticamente completa para tiempos inferiores a 4 horas.

No obstante, el análisis del catalizador final revela que prácticamente el 90% del carbón inicialmente en forma de fenol se encuentra formando parte del polímero adsorbido sobre su superficie, siendo, por tanto, la reacción de mineralización prácticamente despreciable en esas condiciones operación. A temperaturas de reacción por encima de 110°C, el depósito carbonoso formado en los primeros instantes evoluciona con el tiempo de reacción dando lugar a ácido acético



como principal intermedio en su mineralización completa hasta  $CO_2$ , la cual se consigue para tiempos de reacción inferiores a 5 horas. El análisis posterior de los catalizadores usados en estas experiencias indica la ausencia de restos carbonosos sobre la superficie de los mismos.

Por lo que respecta a la posible disolución de los catalizadores en el medio de reacción, los resultados obtenidos mediante análisis ICP ponen de manifiesto la presencia de cantidades de manganeso disuelto en el rango 10-100 ppm, siendo la concentración de cerio prácticamente despreciable.

De acuerdo con los resultados antes comentados, se propondrá un modelo cinético para la eliminación de fenol en sistemas Ce-Mn que permitirá explicar la evolución de la concentración del contaminante en función del tiempo y temperatura de reacción, así como de la relación entre la concentración inicial de fenol y la carga de catalizador.

## Agradecimientos

Este trabajo ha recibido financiación del MCYT. Proyecto Ref: AMB-99-0791 y MAT2002-02600.

## Referencias

- [1] Luck F., Catal. Today, 53: 81-91, 1999.
- [2] Trovarelli A., Catal. Rev. Sci. Eng., 38, 439-520, 1996.
- [3] Oliveiro L y col., Appl. Catal. B:Environ., 25:267-275, 2000.

# FACTORES ENERGÉTICOS COMO CONDICIONANTES DE LA ACTIVIDAD/SELECTIVIDAD CATALÍTICAS

José M. Guil, Narcís Homs, Jordi Llorca, Pilar Ramírez de la Piscina \*Instituto de Química Física "Rocasolano", CSIC, Serrano, 119, 28006-Madrid Departament de Química Inorgànica, Universitat de Barcelona, Martí i Franqués, 1-11, 08028-Barcelona

# Introducción

La idea de que los centros activos de un catalizador que intervienen en la reacción son sólo un determinado número, puede que pequeño, se ha ido extendiendo en el estudio de los fundamentos de los procesos catalíticos. Serían centros que poseen unas determinadas características, dependientes de cada tipo de reacción, entre las que los factores geométrico y electrónico se han reconocido, desde hace tiempo, como determinantes; con distinto peso, según de qué reacciones se trata y qué autores las estudian.

En este trabajo vamos a intentar mostrar que la energética de la interacción de reactantes y productos con la superficie condiciona y es un índice, a la vez, de la actividad/selectividad de un catalizador. Esta idea está relacionada con conceptos cualitativos manejados desde hace tiempo. Uno de los reactantes, al menos, ha de interaccionar con suficiente intensidad con los centros de la superficie, de manera que se active y tenga lugar la reacción. Un enlace débil no produce activación; pero si la interacción de algún reactante o producto es muy fuerte, ocurrirá un bloqueo de los centros activos que puede detener la reacción o, al menos, hacer que transcurra más lentamente.

La medida del calor de adsorción de reactantes y productos en el catalizador aparece como una técnica adecuada para conocer y seguir el grado de interacción. Al utilizar como adsorbatos ambos tipos de sustancias participantes en la reacción, se cumple una doble finalidad: i) caracterizar al catalizador, ii) con las propias moléculas que intervienen en la reacción. Con este objetivo se ha realizado este trabajo, empleando catalizadores de la reacción de reformado de etanol con vapor, preparados, caracterizados y utilizados por el grupo de la Universidad de Barcelona.

#### Experimental

Se emplearon dos catalizadores denominados Cat-1 y Cat-2 y una muestra del primero, desactivada intencionadamente, Cat-1-d. En estas muestras se llevó a cabo la determinación del calor diferencial de adsorción de etanol ( $C_2OH$ ) y acetaldehído (CCO), en función de la cantidad adsorbida, mediante microcalorimetría de adsorción. Las medidas se realizaron mayoritariamente a 315 K.

Las mismas muestras se emplearon en medidas catalíticas de la reacción de reformado de etanol, en la que el etanol es un reactante y el acetaldehído uno de los productos de reacción a bajas conversiones. De los resultados obtenidos interesa destacar que la actividad catalítica es claramente mayor en Cat-1 que en Cat-2 y disminuye de forma notoria en la muestra Cat-1 desactivada.

#### **Resultados y Discusión**

En la Fig.1 se comparan los calores de adsorción de etanol y acetaldehído en los catalizadores Cat-1 y Cat-2.

033

El calor de adsorción de acetaldehído en Cat-1 coincide a bajo recubrimiento (0-8,5 µmol/g-cat) con el de etanol. A recubrimientos mayores sólo es algo más alto. Desde el punto



de vista de la energética de reactantes y productos, se trata de una buena situación para catalizar activamente: en el equilibrio - dinámico - de adsorción, los tiempos de residencia no son muy diferentes y en el momento en que se adsorbe una molécula de etanol, hay probabilidad de reacción.

El panorama para la adsorción en la muestra Cat-2 es bien distinto. Hay muchos centros fuertes de adsorción de etanol, similares a los iniciales de Cat-1. Eso debería producir una elevada actividad catalítica. Pero ocurre que esos mismos cen-

tros adsorben acetaldehído aún con más energía. A causa de ello, la probabilidad de adsorción de etanol, y por tanto de reacción, disminuye fuertemente.

Aún es más llamativo el comportamiento de la muestra desactivada, cuando se la compara

con la muestra inicial. En la Fig.2 aparecen las isotermas del calor diferencial de adsorción de etanol en las muestras Cat-1 y Cat-1-d.

La curva  $q^{\sigma,st}$ - $n^{\sigma}$  correspondiente a la muestra Cat-1-d (Fig.2, línea discontinua), discurre aproximadamente paralela a la curva de la muestra Cat-1 (Fig.2, línea continua) y algo más baja. Si se desplaza la curva de Cat-1-d 5,5 µmol/g a la derecha (círculos llenos de la gráfica inserta, Fig.2), las dos curvas coinciden bastante bien en la zona de calores de adsorción altos (140-90 kJ/mol), has-



ta unos 33 µmol/g-cat. Eso quiere decir que la desactivación ha provocado la desaparición de 5,5 µmol/g-cat de centros, los más energéticos de la muestra Cat-1. Los restantes centros



fe la muestra Cat-1. Los restantes centros fuertes no se han modificado. ¿Es la desaparición de este pequeño número de centros la única causa de la desactivación de la muestra Cat-1?

En la Fig.3 se compara las curvas  $q^{\sigma,st}$ - $n^{\sigma}$  para la adsorción de acetaldehído en las muestras Cat-1 inicial y desactivada. La curva de la muestra Cat-1-d aparece a valores más elevados del calor de adsorción que la de Cat-1; en todo el intervalo, desde recubrimientos bajos hasta unos 70 µmol/g-cat. Estos resultados indican que hay una segunda causa de la desactivación,

adicional a la indicada en el párrafo anterior, la del "envenenamiento" de los centros activos por acetaldehído.

## COMBUSTIÓN CATALÍTICA DE HIDROCARBUROS CLORADOS EN PRESENCIA DE ADITIVOS SOBRE ÓXIDOS MIXTOS DE CERIA-CIRCONIA

B. de Rivas, R. López-Fonseca, J.I. Gutiérrez-Ortiz y J.R. González-Velasco Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad del País Vasco/EHU, Apartado 644, 48080 Bilbao E-mail: iqpgovej@lg.ehu.es; Tlfno.: 94-6012681; Fax: 94-6015963

#### Introducción

La combustión catalítica constituye una tecnología eficaz para el control de emisiones industriales que contienen compuestos orgánicos volátiles (COV) clorados en bajas concentraciones. Recientemente, se ha propuesto el empleo de catalizadores basados en óxidos mixtos como una alternativa potencial a los catalizadores basados en metales nobles y en óxidos de metales de transición [1]. Dentro de este tipo de catalizadores los óxidos mixtos de ceria-circonia, catalizadores empleados en la industria del automóvil, han sido escasamente estudiados en la oxidación de hidrocarburos clorados.

El objetivo de este trabajo es analizar el comportamiento catalítico de óxidos mixtos de Ce/Zr en la destrucción de 1,2-dicloroetano y tricloroetileno en condiciones secas y en presencia de otros aditivos en el medio de reacción como agua o *n*-hexano.

#### Experimental

Los óxidos mixtos de ceria-circonia ( $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ,  $0 \le x \le 1$ ) han sido suministrados por Rhodia. Se han caracterizado mediante adsorción-desorción de nitrógeno, difracción de rayos X y desorción de amoniaco a temperatura programada. Los ensayos catalíticos se han llevado a cabo en un reactor de lecho fijo convencional (30.000 h<sup>-1</sup>) a temperaturas comprendidas entre 200 y 550°C. La concentración nominal de los COV clorados ha sido 1.000 ppm mientras que las concentraciones de agua y *n*-hexano se han fijado en 15.000 y 1.000 ppm, respectivamente.

#### **Resultados y Discusión**

Los óxidos mixtos, previamente estabilizados mediante calcinación a 550°C, presentan un área superficial en torno a 100 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, excepto para los óxidos mixtos con bajo contenido en ceria (Tabla 1). El tamaño de poro es mayor a medida que el óxido mixto es más rico en circonia. El análisis difractométrico revela que la estructura de los óxidos mixtos está íntimamente ligada a la estructura de los óxidos puros. Así, los óxidos mixtos con un contenido en ceria entre 100 y 68% molar poseen una estructura cúbica mientras que los óxidos mixtos con un contenido entre 68 y 10% molar presentan una estructura tetragonal. La circonia pura, sin embargo, exhibe una estructura monoclínica [2]. La acidez de los óxidos mixtos aumenta con el contenido en ZrO<sub>2</sub>, incrementándose principalmente la acidez fuerte.

|  | S <sub>BET,</sub> | Volumen de          | Diámetro de   | Acidez <sub>Tot</sub> ,              | Centros    | Centros    |
|--|-------------------|---------------------|---------------|--------------------------------------|------------|------------|
|  | $m^2 g^{-1}$      | poro, $cm^3 g^{-1}$ | poro medio, Å | mmol NH <sub>3</sub> g <sup>-1</sup> | débiles, % | fuertes, % |
| CeO <sub>2</sub>                                     | 99                | 0,21                | 60            | 0,17                                 | 100        | 0,00       |
| $Ce_{0,80}Zr_{0,20}O_2$                              | 102               | 0,18                | 48            | 0,24                                 | 62,5       | 37,5       |
| $Ce_{0,68}Zr_{0,32}O_2$                              | 101               | 0,24                | 70            | 0,26                                 | 61,5       | 38,5       |
| $Ce_{0,50}Zr_{0,50}O_2$                              | 99                | 0,21                | 64            | 0,31                                 | 58,0       | 42,0       |
| Ce <sub>0,15</sub> Zr <sub>0,85</sub> O <sub>2</sub> | 86                | 0,28                | 102           | 0,35                                 | 57,1       | 42,9       |
| $ZrO_2$  | 51                | 0,25                | 157           | 0,24                                 | 54,2       | 45.9       |

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de los óxidos mixtos de Ce/Zr.

La actividad se ha evaluado mediante el análisis de las curvas de conversión frente a la temperatura (*curvas light-off*), tomando como parámetro característico el valor de  $T_{50}$  (temperatura necesaria para alcanzar el 50% de conversión). Se observa que los distintos catalizadores favorecen notablemente la

| Tabla 2. | Valores de T <sub>50</sub> (°C) con el empleo |
|----------|---|
|          | del catalizador $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ .       |

|     | Seca | Agua | <i>n</i> -Hexano |
|-----|------|------|------------------|
| DCE | 310  | 335  | 280              |
| TCE | 405  | 415  | 390              |

descomposición de ambos compuestos respecto a la reacción no catalizada. Por otra parte, los óxidos mixtos muestran valores de  $T_{50}$  inferiores que los óxidos puros, siendo el catalizador más activo la muestra con una composición equimolecular,  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ . Este catalizador combina de forma adecuada las propiedades ácidas de la circonia y las propiedades óxido-reductoras de la ceria. Por otro lado, se aprecia que la descomposición catalítica del DCE se produce a menores temperaturas con relación a la oxidación del TCE. Teniendo en cuenta la distribución de productos, es necesario destacar que los óxidos mixtos resultan áltamente selectivos hacia la formación de CO<sub>2</sub> (>90%); sin embargo, la selectividad hacia HCl, el producto de oxidación clorado deseado con respecto a Cl<sub>2</sub>, depende notablemente del compuesto a oxidar y de la actividad de los catalizadores en la reacción de oxidación de HCl a Cl<sub>2</sub> (reacción Deacon). Por un lado, el DCE contiene suficientes átomos de hidrógeno en la molécula para producir exclusivamente HCl; por el contrario el TCE, molécula deficiente en átomos de hidrógeno, genera mayores cantidades de cloro en su descomposición. Los óxidos mixtos presentan una selectividad hacia HCl en torno al 75% para la oxidación de DCE y al 40% en la descomposición de TCE, valores que reflejan una notable actividad de estos catalizadores en la reacción Deacon [2].

|                     |      | DCE  |                  |      | TCE  |                  |
|---------------------|------|------|------------------|------|------|------------------|
| _                   | Seca | Agua | <i>n</i> -Hexano | Seca | Agua | <i>n</i> -Hexano |
| CO <sub>2</sub> , % | 89,5 | 98,5 | 100              | 91,9 | 93,2 | 98,3             |
| HCl, %              | 77,6 | 95,8 | 87               | 39,1 | 92,1 | 52,5             |

Tabla 3. Selectividades hacia los productos de oxidación completa.

La presencia de aditivos, como agua y n-hexano, en la alimentación modifica de forma importante la actividad catalítica y la selectividad hacia los productos finales de oxidación. Mientras que la adición de agua inhibe ligeramente la conversión con un incrementeo en los valores de T50, entre 10 y 25°C, la oxidación conjunta con n-hexano mejora la actividad obteniendose valores de T50 más bajos (Tabla 2). La inhibición del agua es debida a un efecto de adsorción competitiva por los centros catalíticos, mientras que la mejora en la actividad con n-hexano está asociada a un incremento en la temperatura, debido a la exotermicidad de la reacción de combustión, en la superfície del catalizador que acelera la descomposición del COV clorado. Por otro lado, la presencia de compuestos suministradores de hidrógeno mejora notablemente la selectividad hacia la formación de HCl. El agua produce un aumento de la selectividad a valores superiores al 90% (Tabla 3).

#### Agradecimientos

Los autores desean agradece a la Universidad del País Vasco/EHU (9/UPV 0069.310-13517/2001) y al Ministerio de Ciencia y Tecnología (PPQ2001-0543) por su financiación.

#### Referencias

[1] González-Velasco, J.R., López-Fonseca, R., Aranzabal, A., Steltenpolh, P. (2000) Appl. Catal. B, 24, 233-242.

[2] Colón, G., Valdivieso, F., Pijolat, M., Baker, R.T., Calvino, J.J., Bernal, S. (1999) Catal. Today, 50, 271-284.

## ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> EN LA REACCIÓN DE REFORMADO SECO DE METANO. INFLUENCIA DE LAS ETAPAS DE CALCINACIÓN Y REDUCCIÓN

J. Juan Juan, M.C. Román Martínez, M.J. Illán Gómez Dept. de Química Inorgánica. Univ. Alicante. Ap. Correos 99. 03080 Alicante (España)

## Introducción

La reacción de reformado de  $CH_4$  con  $CO_2$  es una reacción de gran interés tanto para la industria, puesto que se obtiene gas de síntesis con baja relación  $H_2/CO$ , como para el medio ambiente ya que se consumen dos gases implicados en el efecto invernadero. Para catalizar esta reacción, se han utilizado varios metales de transición del grupo VIII (Ni, Pd, Pt, Rh,...), distintos soportes ( $Al_2O_3$ , MgO...) e incluso algunos promotores (CaO,TiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O...), siendo los catalizadores de Ni los más usados en la industria debido a su bajo coste. Habitualmente se realizan tratamientos de calcinación y reducción para conseguir la fase metálica activa en la reacción de reformado. En este trabajo se analiza el efecto de la calcinación y de la reducción en la actividad de un catalizador de níquel.

## Experimental

El catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> empleado en este estudio (10% de Ni en peso) se ha preparado mediante impregnación en exceso de disolución utilizando Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ·  $6H_2O$  como precursor. La reacción de reformado se ha realizado a dos temperaturas diferentes (500°C y 700°C) durante 6h en un reactor de cuarzo utilizando un flujo de 60ml/min de una mezcla de reacción CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/He (10/10/80). Los gases de salida se han analizado mediante cromatografía de gases. Los catalizadores han sido sometidos, in situ, a uno de los siguientes tratamientos previos:

i) calcinación en aire a 500°C durante 12h seguido por una reducción en  $H_2$  a 500°C durante 2h. (catalizador Ni/Al-1)

ii) reducción en H<sub>2</sub> a 500°C durante 2h (catalizador Ni/Al-2)

iii) calentamiento en helio a 10°C/min hasta la temperatura de reacción (catalizador Ni/Al-3).

#### Resultados y discusión

En la Tabla 1 se muestran los resultados de actividad catalítica para las distintas muestras analizadas. La nomenclatura utilizada incluye los nombres indicados arriba para los catalizadores sometidos a los distintos tratamientos, seguido por un número entre paréntesis para hacer referencia a la temperatura de reacción (500 o 700°C).

|            | Condiciones experimentales |           |          | Conversión <sup>a</sup> |                  |
|------------|----------------------------|-----------|----------|-------------------------|------------------|
|            | Calcinación                | Reducción | Reacción | %CH <sub>4</sub>        | %CO <sub>2</sub> |
| Ni/Al-1(7) | 500°C 12h                  | 500°C 2h  | 700°C 6h | 87.1                    | 91.1             |
| Ni/Al-2(7) | -                          | 500°C 2h  | 700°C 6h | 86.8                    | 90.5             |
| Ni/Al-3(7) | -                          | -         | 700°C 6h | 83.9                    | 90.9             |
| Ni/Al-2(5) | -                          | 500°C 2h  | 500°C 6h | 17.0                    | 23.1             |
| Ni/Al-3(5) | -                          | -         | 500°C 6h | -                       | -                |

Tabla Valores de conversión para las diferentes condiciones experimentales usadas

a valores de conversión después de 6h de reacción

El análisis del efecto de los distintos tratamientos previos revela que la etapa de calcinación no es determinante en la activación de estos catalizadores ya que las muestras Ni/Al-1(7) y Ni/Al-2(7) no presentan diferencias considerables en su actividad catalítica.





En relación con el efecto de la etapa de reducción, destacar que la actividad del catalizador sin calcinar y sin reducir (Ni/Al-3(7)) es semejante a la encontrada en los casos anteriores. Debido a que la especie catalíticamente activa en la reacción de reformado es el níquel metálico, este resultado implica que el proceso de reducción de la fase activa se debe llevar a cabo en el mismo medio de reacción. La presencia de níquel metálico ha sido confirmada mediante XPS y EXAFS . Los valores de actividad obtenidos con este catalizador durante la reacción a 500°C (Ni/Al-3(5)) muestran la inactividad del catalizador sin reducir. La correspondiente muestra reducida a 500°C (Ni/Al-2(5)) presenta una actividad cercana a la correspondiente al equilibrio termodinámico a esa temperatura. Esto indica que la temperatura a la que el catalizador puede ser activado por el propio

medio de reacción es superior a 500°C y, por tanto, para que sea activo a una temperatura de 500°C se requiere la reducción previa en atmósfera de hidrógeno.

Con el objetivo de obtener información sobre el proceso de activación del catalizador en el medio de reacción, se han realizado experimentos de reacción a temperatura programada (RTP a 10°C/min) con una mezcla de 5000ppm de CH4 en He (60ml/min) utilizando el catalizador Ni/Al2O3 que no ha sido sometido a ningún proceso de calcinación o reducción (Ni/Al-3). Los gases de salida se han analizado mediante espectrometría de masas (Figura 1). Como se observa, a unos 600°C se produce un notable consumo de metano y una generación de hidrógeno y CO, sin apenas producción de vapor de agua. Considerando esta evolución de productos, la reacción de reducción de NiO por el metano que debe tener lugar es:

$$NiO + CH_4 \rightarrow Ni + CO + 2H_2$$

lo que indica que el catalizador puede ser reducido por la presencia de metano en las condiciones de reacción.

## Conclusiones

Los resultados obtenidos permiten concluir que los pretratamientos de calcinación y reducción no poseen una elevada influencia en la actividad y estabilidad de los catalizadores en la reacción a 700°C. La etapa de reducción previa en hidrógeno resulta necesaria para que el catalizador sea activo a 500°C. Así pues, en la reacción de reformado seco de metano a 700°C, el catalizador Ni/Al2O3 se activa en el propio medio de reacción. La reducción del óxido de níquel se produce por oxidación del metano a monóxido de carbono e hidrógeno a temperaturas superiores a 600°C.

#### Agradecimientos

Los autores quieren agradecer al MCYT (Proyecto PPQ2002-01025) por la ayuda económica.

## CATALIZADORES DE COBALTO SOPORTADO PARA LA OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE REFORMADO DE ETANOL CON VAPOR

Pilar Ramírez de la Piscina, Jordi Llorca, Joaquim Sales, Narcís Homs Dept. Química Inorgànica, Univ. Barcelona. Martí i Franquès 1-11. 08028 Barcelona

## Introducción

El hidrógeno se considera en la actualidad una fuente de energía potencialmente utilizable a gran escala, contemplándose su uso en pilas de combustible. Su producción, hasta el momento, se basa en combustibles fósiles, por lo que la búsqueda de nuevas fuentes de hidrógeno dentro de un ciclo global de energía sostenible aparece hoy en día como un tema atractivo.

Una alternativa sería la utilización de bioetanol, que se puede obtener directamente a partir de la biomasa y no presenta inconvenientes de toxicidad o seguridad en su manejo, almacenamiento y transporte. El reformado de etanol con vapor es una reacción muy efectiva para la producción de hidrógeno, obteniéndose 6 moles de  $H_2$  por cada mol de etanol reaccionante:

$$C_2H_5OH + 3H_2O \rightarrow 6H_2 + 2CO_2$$

Aunque en la reacción se produce  $CO_2$ , éste no contribuye a aumentar su concentración en la atmósfera si el etanol procede de la biomasa, de modo que el reformado de bioetanol se puede considerar globalmente neutro respecto al  $CO_2$ .

En nuestro grupo estamos estudiando el mencionado proceso, tratando de desarrollar catalizadores selectivos que minimicen reacciones colaterales no deseadas, que pueden tener lugar bajo las condiciones de reformado de etanol conduciendo entre otros a la formación de CO, CH<sub>4</sub> y otros hidrocarburos.

#### **Resultados y Discusión**

Con objeto de estudiar la utilización de metales soportados como catalizadores en la mencionada reacción, y teniendo en cuenta el posible papel del soporte, en un principio nos propusimos la utilización de diversos óxidos como catalizadores: MgO,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, CeO<sub>2</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este estudio nos permitió relacionar las características ácido-base y redox de los óxidos utilizados con su comportamiento catalítico. Bajo las condiciones experimentales utilizadas, P=1atm, T=573-723 K, relación molar C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH: H<sub>2</sub>O:Ar=1:13:70, los mejores valores en cuanto a producción de hidrógeno se obtuvieron con el ZnO [1].

La introducción de pequeñas cantidades de cobalto (1%) a partir de  $Co_2(CO)_8$  en los mencionados óxidos produjo en algunos de ellos una mejora significativa en su comportamiento catalítico en la reacción de reformado de etanol. Esta reacción se produjo en gran extensión sobre los catalizadores de cobalto soportado en ZnO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y CeO<sub>2</sub>, obteniéndose los mejores resultados catalíticos sobre el catalizador Co/ZnO [2]. Los catalizadores que se comportan mejor presentan bajo condiciones de reacción partículas de cobalto metálico y especies de cobalto oxidado que se intercambian fácilmente [3]. Teniendo en cuenta estos resultados, hemos profundizando en la preparación y caracterización de catalizadores de cobalto soportado sobre ZnO [4].

La preparación de catalizadores con mayor contenido en cobalto permite utilizar menores temperaturas de reacción. Además, distintos precursores y métodos de preparación nos han permitido establecer diferencias en el comportamiento y características de los catalizadores obtenidos.

En términos de estabilidad, estos catalizadores sufren un proceso de desactivación lento por acumulación de depósitos carbonosos. La utilización de distintos promotores nos ha permitido desarrollar catalizadores muy estables en los que la deposición de residuos carbonosos se ve minimizada. En la figura se muestra a modo de comparación el análisis mediante TEM de dos catalizadores con un 10 % de cobalto soportados sobre ZnO después de 54 h de reacción, catalizador A (sin promotor), catalizador B (con promotor).



# Referencias

[1] Llorca, J., Ramírez de la Piscina, P., Sales, J., Homs, N. Chemical Communications 641-642 (2001).

[2] Llorca, J., Homs, N., Sales, J., Ramírez de la Piscina, P. Journal of Catalysis 209, 306-317 (2002).

[3] Llorca, J., Dalmon, J.-A., Ramírez de la Piscina, P., Homs, N. *Applied Catalysis A: General*, in press (2003).

[4] Llorca, J., Ramírez de la Piscina, P., Dalmon, J.-A., Sales, J., Homs, N. Applied Catalysis B: Environmental, in press (2003).
037

N. Latorre, T. Ubieto, C. Royo, E. Romeo y A. Monzón

Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, España. e-mail: amonzon@posta.unizar.es

El hidrógeno es un combustible limpio que ha sido descrito como el sustituto a largo plazo del gas natural [1]. El reformado con vapor de agua de metano, hidrocarburos ligeros y naftas es actualmente el proceso más extendido y la tecnología más económica para la producción de H<sub>2</sub>. Sin embargo, esta ruta, además de H<sub>2</sub> produce indirectamente CO<sub>2</sub>. Por ello, la descomposición catalítica de metano (DCM) está siendo considerada como una ruta alternativa para la producción de H<sub>2</sub> a partir de gas natural [2-5]. Además de H<sub>2</sub>, la DCM produce carbón, un producto que puede tener un alto valor añadido si se obtiene en forma de materiales nanocarbonosos, nanotubos de carbón (CNT) y nanofibras (CNF) debido a sus excelentes propiedades y a su potencial aplicación como aditivos para polímeros, almacenamiento de hidrógeno y soporte de catalizadores [6]. La formación de carbón durante la DCM ocurre principalmente en forma de filamentos [7,8]. Esta forma de acumular carbón permite al catalizador mantener su actividad durante un largo período de tiempo sin desactivarse [3,4]. A pesar de que el mecanismo de formación de estos filamentos ha sido ampliamente estudiado, la mayoría de los estudios sólo describen la etapa final del crecimiento del filamento, donde la velocidad es constante. Sin embargo, existen otros fenómenos, como las especies involucrados durante la etapa de nucleación del filamento, o el papel que desempeña la presencia de H<sub>2</sub> en la alimentación en su formación, que son todavía materia de discusión. En este trabajo se presentan los resultados de descomposición de metano a temperatura programada sobre un catalizador de Ni-Mg-Al preparado por coprecipitación, con el fin de profundizar en el conocimiento del mecanismo de formación de estos materiales carbonosos.

El catalizador de NiO·MgO·(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.4</sub> fue preparado por coprecipitación a pH (10.2  $\pm$  0.2) y temperatura (60°C) constantes. La calcinación del precursor hidratado seco se realizó en flujo de N<sub>2</sub> a 800 °C durante 11 horas. El catalizador preparado se caracterizó mediante análisis químico, reducción a temperatura programada (TPR) y difracción de rayos-X (DRX). La descomposición catalítica de metano se realizó en una termobalanza que permite registrar de forma continua y simultánea datos de peso y temperatura. La reducción se realizó "in-situ" a 750 °C durante 3.5 horas con una mezcla H<sub>2</sub>(40%)/N<sub>2</sub>. Las condiciones de reacción fueron: peso de la muestra: 100 mg; temperatura: desde 400 hasta 700 °C; caudal total: 750 Nml/min; composición de la alimentación (%H<sub>2</sub>/%CH<sub>4</sub>/%N<sub>2</sub>): desde 0/5/95 hasta 10/5/85.

En la Figura 1 se muestra la influencia de la  $p_{H_2}$  y de la temperatura sobre la velocidad de formación de carbón,  $r_C$ , y la concentración de carbón,  $C_C$ . Las curvas de velocidad de formación de carbón se han calculado a partir de la derivada numérica de las curvas  $C_C$ -tiempo. Todas las curvas muestran un período inicial en el que la deposición de carbón es rápida hasta que se alcanza un máximo para  $r_C$ , seguido de una etapa en la que  $r_C$  disminuye hasta que alcanza un valor residual constante.



Figura 1. Influencia de la concentración de H<sub>2</sub> sobre la cantidad y velocidad de formación de carbón.

#### inducción, adscrito a la etapa de nucleación del filamento, puede modificarse con la concentración de H<sub>2</sub> alimentada. Un aumento de la $p_{H_2}$ produce un aumento de la cantidad de carbón depositada sobre el catalizador, además se produce un aumento del período de inducción y del tiempo al que aparece el máximo en la velocidad de formación de carbón $(r_{C})$ . La presencia de hidrógeno retarda la formación de filamentos de carbón formándose éstos. Sin embargo, el H<sub>2</sub> también retarda la desactivación del catalizador. El hidrógeno compite con el metano por la superficie de las cristalitas de Ni inhibiendo tanto la formación de filamentos como la formación de coque encapsulante que desactiva el catalizador. Este efecto se ve potenciado a bajas concentraciones de H<sub>2</sub> ( $P_{H_2}$ =0.025 atm) en la alimentación, que impide la desactivación del catalizador sin llegar a inhibir la formación de los filamentos tal como muestra el máximo en la $r_C$ que se observa en la Figura 1.

Se observa como el período de

#### Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación económica obtenida de la DGI-MCYT, Madrid (Proyecto PPQ2001-2479).

## Referencias

- [1] J.N. Armor, Appl. Catal. A, 176, 159 (1999).
- [2] N.Z. Muradov, Int. J. Hydrogen Energy, 18, 211 (1993).
- [3] T. Zhang and M.D. Amiridis, Appl. Catal. A, 167, 1161 (1998).
- [4] K. Otsuka, T. Seino, S. Kobayashi and S. Takenaka, Chem. Letters, 11, 1179 (1999).
- [5] K. Otsuka, A. Mito, S. Takenaka and I. Yamanaka, Int. J. Hyd. Energy, 26, 191 (2001).
- [6] S. Iijima, Nature, 354, 56 (1991).
- [7] J.-W. Snoeck, G.F. Froment and M. Fowles, J. Catal., 169, 240 (1997); Ibid, 169, 250 (1997).
- [8] I. Alstrup and M.T. Tavares; J. Catal., 135 (1992) 147; Ibid, 139, 513 (1993).

88

# OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE REFORMADO CATALÍTICO DE NAFTA (FRACCIÓN LIGERA C 6 – C7) CON VAPOR DE AGUA

N. Morlanés, F. V. Melo Faus Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC, Avda. los Naranjos s/n, 46071 Valencia

# Introducción

El reformado catalítico de hidrocarburos con vapor de agua es una de las tecnologías más utilizadas para la obtención de hidrógeno, materia prima muy importante para la industria química, petroquímica y también como combustible limpio. Otras técnicas de obtención de hidrógeno son la oxidación parcial y el reformado autotérmico. Desde el punto de vista de su aplicación para pilas de combustible como fuente de energía, el reformado con vapor de hidrocarburos es el proceso que produce mayor concentración de hidrógeno en el producto y menores emisiones de CO<sub>2</sub> por mol de hidrógeno producido (1). Sin embargo por su naturaleza endotérmica, requiere un mayor aporte energético, por lo que habría que mejorar la eficacia de los procesos de transferencia de calor (2). Por otro lado, el uso de hidrocarburos líquidos se beneficia de la infraestructura ya creada para el almacenamiento y distribución de combustibles.

El reformado con vapor convierte una corriente de hidrocarburos líquidos en una mezcla gaseosa formada por CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>. El proceso tiene lugar sobre la superficie de un catalizador sólido, siendo los metales del grupo VIII del sistema periódico los que presentan mayor actividad, siendo el níquel el más usado en catalizadores comerciales. La composición de la mezcla gaseosa producto de la reacción depende de las condiciones de operación a las que se realice la reacción (*presión*, *temperatura*, *relación vapor de agua / hidrocarburo*, *tiempo de contacto*) y de las características del catalizador utilizado (3).

# Experimental

El estudio de esta reacción se lleva a cabo en un sistema catalítico de lecho fijo diseñado para este propósito, el cual permite comparar distintos catalizadores y condiciones de reacción, con el objetivo de optimizar la producción de hidrógeno. La mezcla reactante consiste en una mezcla de n-heptano y n-hexano simulando una nafta. Las condiciones de operación empleadas son P = 10 bar, T = 400 - 500 °C, relación agua / carbono: S/C = 3 - 6 moles H<sub>2</sub>O / átomo de carbono, tiempo de contacto: W/F = 1-50 gr de catalizador · hora / mol de hidrocarburo. Como catalizador base se ha utilizado un catalizador comercial de reformado de níquel soportado sobre alúmina (Haldor-Topsoe R67-7H). Se han preparado diversos catalizadores de níquel, soportado sobre hidrotalcitas o introducido en la estructura de la hidrotalcita. Los catalizadores se reducen con H<sub>2</sub> a 650°C durante 2 horas antes de ser expuestos a la mezcla de reacción.

## **Resultados y Discusión**

El mecanismo del proceso de reformado de hidrocarburos con vapor de agua (4) es complejo y no puede describirse por una única reacción, participan, al menos, dos reacciones más: la reacción de metanación y la reacción de gas de agua (Water Gas Shift - WGS).

038

El principal inconveniente que presenta esta reacción es la formación de depósitos de coque sobre el catalizador, para evitar que esto suceda hay que trabajar a temperaturas donde no exista craqueo térmico, asegurar una completa vaporización de la alimentación (nafta y agua) y una mezcla homogénea.

Para el catalizador base, un estudio exploratorio variando la velocidad espacial indica que, existe un tiempo de contacto por encima del cual la conversión del hidrocarburo es total, los únicos productos de reacción son H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO y CH<sub>4</sub> y se alcanza el equilibrio de la reacción WGS; por debajo de este valor no se alcanza el equilibrio WGS, y dependiendo de la temperatura, comienza a formarse coque sobre el catalizador (T>475°C) o a aparecer trazas de C2 entre los gases (T<425°C). En la tabla se presentan algunos resultados de actividad catalítica para este catalizador, en ella se observa que el rendimiento hacia hidrógeno aumenta con la temperatura y la relación agua/carbono, de acuerdo con el equilibrio de la reacción WGS:

|     |     | R <sub>i</sub> (mol produc | o alimentado)    | WGS             |                  |                |                           |
|-----|-----|----------------------------|------------------|-----------------|------------------|----------------|---------------------------|
| Т   | S/C | R <sub>H2</sub>            | R <sub>CO2</sub> | R <sub>co</sub> | R <sub>CH4</sub> | K <sub>p</sub> | K <sub>p equilibrio</sub> |
| 475 | 6   | 5,29                       | 2,71             | 0,069           | 3,92             | 5,98           | 5,95                      |
|     | 5   | 4,67                       | 2,50             | 0,065           | 4,12             | 5,99           |                           |
|     | 4   | 3,75                       | 2,32             | 0,063           | 4,31             | 5,97           |                           |
|     | 3,5 | 3,06                       | 2,16             | 0,059           | 4,48             | 6,02           |                           |
| 450 | 6   | 3,51                       | 2,29             | 0,034           | 4,36             | 7,35           | 7,33                      |
|     | 5   | 3,08                       | 2,15             | 0,033           | 4,51             | 7,51           |                           |
|     | 4   | 2,53                       | 2,05             | 0,032           | 4,62             | 7,22           |                           |
|     | 3   | 1,94                       | 1,90             | 0,032           | 4,77             | 7,19           |                           |
| 425 | 6   | 2,59                       | 2,03             | 0,018           | 4,55             | 9,26           | 9,10                      |
|     | 5   | 2,21                       | 1,98             | 0,016           | 4,70             | 9,01           |                           |
|     | 4   | 1,84                       | 1,88             | 0,015           | 4,80             | 9,07           |                           |
|     | 3   | 1,34                       | 1,76             | 0,012           | 4,93             | 9,16           |                           |

 $(P = 10 \text{ bar}, W/F > 10 \text{ g. cat} \cdot h / \text{mol hidrocarburo})$ 

Los catalizadores basados en óxidos mixtos, obtenidos por descomposición térmica de hidrotalcitas (5), satisfacen los requerimientos necesarios para la operación de reformado con vapor y son capaces de albergar en su estructura grandes cantidades de níquel muy disperso. Las hidrotalcitas Ni-Al sintetizadas para esta reacción presentan una gran área superficial (>200 m²/g) y un tamaño de cristal del oxido de niquel muy pequeño. Con estos catalizadores se necesita menor tiempo de contacto para obtener conversión total del hidrocarburo respecto del catalizador base. Se estudiará este tipo de catalizadores de gran área específica y elevada capacidad de adsorción de vapor de agua, para obtener catalizadores selectivos a la formación de hidrógeno y que eviten la formación de carbono sobre el catalizador a relaciones vapor de agua/carbono inferiores que las necesarias para el catalizador base.

#### **Bibliografía**

- (1) J. N. Armor / Applied Catalysis A: General 176 (1999) 159-176
- (2) Y. S Seo et al. / Journal of Power Sources 108 (2002) 213-225
- (3) J.R. Rostrup Nielsen / Catalysis Today 63 (2000) 159-164
- (4) J.R. Rostrup Nielsen. Catalytic Steam reforming / Catalysis Science and Technology (1984)Vol5
- (5) F. Trifiró, A. Vaccari / Catalysis Today 11 (1991) 173-302

# PROCESO COMBINADO DE HIDROGENACIÓN DE AROMÁTICOS Y APERTURA DEL ANILLO NAFTÉNICO EN LA NUEVA ZEOLITA ITQ-21

M.A. Arribas, A. Corma, M.J. Díaz-Cabañas y <u>A. Martínez</u> Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC, Avda. de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, España

#### Introducción

Las nuevas especificaciones establecidas para los combustibles diesel establecen una reducción del contenido en azufre y poliaromáticos y un aumento del índice de cetano (IC) mínimo. El IC depende de la naturaleza de los hidrocarburos que forman el combustible diesel, y disminuye en el orden: parafinas>monociclonaftenos>policiclonaftenos>monoaromáticos>poliaromáticos. La reducción del contenido de aromáticos mediante procesos de hidrogenación es el método comúnmente empleado en las refinerías para mejorar la calidad del diesel. Sin embargo, para fracciones diesel con un elevado contenido en (di)aromáticos, como es el caso del LCO, la simple hidrogenación produce solo un aumento limitado en el IC debido a los valores relativamente bajos de IC que poseen los policiclonaftenos formados. En estos casos, la hidrogenación de (poli)aromáticos en combinación con la apertura *selectiva* del anillo nafténico para formar

monociclonaftenos y parafinas es una alternativa viable para aumentar el IC de estas fracciones (1).

En nuestros trabajos anteriores hemos mostrado que ambas reacciones se pueden llevar a cabo en un solo paso utilizando catalizadores bifuncionales Pt/zeolita (2, 3). En estos trabajos se puso de manifiesto que la formación de los productos de apertura *selectiva* era mayor en zeolitas con una estructura de poros abierta, como USY y Beta, en las que se favorecía su rápida difusión minimizando las reacciones consecutivas de dealquilación y craqueo.



Fig. 1. Estructura de la zeolita ITQ-21.

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en la reacción de hidrogenación/apertura de tetralina con una nueva zeolita sintetizada recientemente (4) en el Instituto de Tecnología Química, ITQ-21, que muestra una estructura similar a la de la zeolita Y pero con un mayor acceso a la supercavidad de 1.2 nm (Fig. 1), lo que podría favorecer la difusión de los productos de apertura una vez formados.

## Experimental

La zeolita ITQ-21 se sintetizó utilizando N(16)-metilesparteinio (MSPT) como agente director de estructura, en combinación con aniones F<sup>-</sup> y Ge (4). La composición química de la zeolita sintetizada fue Si/Al= 25 y Si/Ge= 25. El catalizador Pt/ITQ-21 se preparó mezclando físicamente Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1% en peso de Pt) con ITQ-21 (50 % en peso). La muestra Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se preparó mediante impregnación a volumen de poro de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (BET= 146 m<sup>2</sup>/g) con una disolución 0.2N HCl de H<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>Pt, secado en estufa a 100°C y calcinación a 500°C durante 3 horas.

La zeolita USY se obtuvo a partir de una NaY comercial (CBV100) mediante tratamientos consecutivos de intercambio con  $NH_4^+$  y desaluminización con vapor de agua tal como se describe en (3). La zeolita Beta utilizada fue una muestra nanocristalina sintetizada en el ITQ (5), con un tamaño medio de cristal de aprox. 14 nm. Los catalizadores Pt/USY y Pt/Beta se prepararon por impregnación directa de los soportes con una disolución de  $H_2Cl_6Pt$  tal como se ha descrito anteriormente y posterior calcinación a 500°C durante 3 horas.

Los catalizadores se caracterizaron mediante DRX, adsorción de  $N_2$  a  $-196^{\circ}$ C, espectroscopia IR con adorción-desorción de piridina, y absorción atómica.

La conversión de tetralina (diluida al 50 % en peso en ciclohexano) se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo a P= 30 bar, T= 250-325°C, relación molar H<sub>2</sub>/tetralina= 30 y WHSV= 2.5 h<sup>-1</sup>. Antes de empezar la reacción, los catalizadores se redujeron in situ a 450°C durante 2 horas.

### **Resultados y Discusión**

Las principales propiedades físico-químicas de las zeolitas estudiadas se muestra en la Tabla 1. Como se observa en dicha tabla, las zeolitas USY e ITQ-21 presentaron una acidez Brönsted similar, mientras que la zeolita Beta mostró una mayor densidad de centros Brönsted total y fuertes debido a su menor relación Si/Al.

| Tabla 1. Características físico-químicas de las zeolitas. |             |           |            |                |            |  |  |  |  |  |  |
|---|-------------|-----------|------------|----------------|------------|--|--|--|--|--|--|
|   | Relación    | BET       | Vol. Poro  | Acidez Brönste | d (µmol/g) |  |  |  |  |  |  |
| Zeolita   | Si/Al total | $(m^2/g)$ | $(cm^3/g)$ | 250°C          | 400°C      |  |  |  |  |  |  |
| USY*  | 2.6         | 532       | 0.43       | 14.2           | 3.0        |  |  |  |  |  |  |
| Beta  | 7.0         | 748       | 1.00       | 33.2           | 7.0        |  |  |  |  |  |  |
| ITQ-21  | 25          | 602       | 0.93       | 14.9           | 2.6        |  |  |  |  |  |  |
|   |             |           |            |                |            |  |  |  |  |  |  |

Tabla 1. Características físico-químicas de las zeolitas.

\* Relación Si/Al<sub>red</sub>= 16.6 ( $a_0$ = 24.33 Å).

La conversión de hidrogenación de tetralina fue superior al 99% para todos los catalizadores en el rango de temperaturas estudiado. El mayor

rendimiento a productos de apertura *selectiva* (PAS: alquilcicloalcanos con el mismo nº de átomos de C que la tetralina) se obtuvo con Pt/Beta (aprox. 24% a 250°C). Sin embargo, a la temperatura del máximo este catalizador mostró una elevada selectividad a productos de craqueo (C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>) formados por reacciones consecutivas de los PAS sobre los centros ácidos Brönsted fuertes. La selectividad a C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub> en el máximo de PAS fue únicamente del 10 y 15% para Pt/USY y Pt/ITQ-21. Así, a una selectividad a la fracción C<sub>10</sub> constante e igual al 85 % (craqueo= 15%), el máximo rendimiento a PAS (aprox. 21%) se obtuvo para el catalizador basado en zeolita ITQ-21 (Fig. 2).



Fig. 2. Rendimiento a PAS a una selectividad a la fracción  $C_{10}$  del 85% en peso.

Los resultados obtenidos en este trabajo muestran que las características estructurales de la nueva zeolita ITQ-21, con un mayor acceso a la supercavidad que la zeolita Y, favorecen la rápida difusión de los productos de apertura *selectiva* de alto índice de cetano disminuyendo las reacciones consecutivas que tienen lugar sobre los mismos centros ácidos.

Los autores agradecen a la CICYT (proyecto MAT99-0689) la financiación de este trabajo.

- 1. J.P. van der Berg, J.P. Lucien, G. Germaine y G.L.B. Thielemans, Fuel Process. Technol. 35 (1993) 119.
- 2. M.A. Arribas, J.J. Mahiques y A. Martínez, Stud. Surf. Sci. and Catal. 135 (2001) 303.
- 3. M.A. Arribas y A. Martínez, Appl. Catal. A: General 230 (2002) 203.
- 4. A.Corma, M.J. Díaz-Cabañas, J.Martínez-Triguero, F.Rey y J.Rius, Nature 418 (2002) 514.
- 5. M.A. Camblor, A. Corma, A. Mifsud, J. Pérez-Pariente y S. Valencia, Stud. Surf. Sci. Catal. 105 (1997) 341.

# ESTUDIO DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS SOPORTADOS, CONTENIENDO VANADIO, PARA LA ACTIVACIÓN OXIDATIVA DE PROPANO

<u>C. Herrera</u>, M. A. Larrubia, J. M. Blasco, L. J. Alemany Dpto. Ingeniería Química. Facultad de Ciencias. Campus de Teatinos s/n, E29071. Universidad de Málaga. e-mail: Luijo@uma.es. Unidad Asociada ICP-CSIC

## Introducción

Al considerar la oxidación catalítica selectiva de hidrocarburos ligeros para la obtención de productos de valor añadido (oxigenados y de deshidrogenación) surgen dos restricciones; la primera, es su baja reactividad comparada con la que presentan los productos de reacción y la segunda es el escaso conocimiento de los mecanismos involucrados en la reacción para lograr el establecimiento de una formulación catalítica racional.

## Experimental

Se aborda el estudio de la reacción de oxidación parcial de propano, para ello se han sintetizado tres series de catalizadores, según el soporte empleado (SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), estando cada una constituida por un sistema monometálico de vanadio soportado, y dos sistemas bimetálicos obtenidos por sustitución parcial del vanadio por molibdeno o wolframio. La síntesis se realizó mediante impregnación a humedad incipiente y en una sola etapa con una disolución de las sales precursoras de los metales. La carga metálica global fue de 0'8 átomos por nm<sup>2</sup> de soporte, manteniendo para el caso de los sistemas bimetálicos una razón  $M_1/M_2 = 1$ , resultando sistemas con diferente recubrimiento superficial como consecuencia de la capacidad de dispersión de los diferentes soportes.

## **Resultados y Discusión**

La caracterización convencional de los sistemas sintetizados mediante diferentes técnicas, nos permite admitir la existencia de una estructura bidimensional superficial, con presencia de pares heteroatómicos parcialmente reducidos, en los que la interacción metal-metal está fuertemente influenciada por las características superficiales del soporte; así como por el segundo metal incorporado.

En el caso de los sistemas soportados en sílice, la incorporación del segundo metal da lugar a la formación de especies superficiales estables con un comportamiento similar al de los óxidos mixtos, con carácter másico con bajo estado de oxidación (bronces), lo que sugiere una interacción metal-metal superior a la interacción metal-soporte. Situación, completamente, diferente a cuando se utiliza óxido de titanio o alúmina donde la movilidad electrónica se efectúa "*vía*" soporte.

Se establecieron dos series de experimentos en el estudio de la oxidación de propano, uno para la estimación de la contribución de la fase homogénea (no catalítica) y un segundo para establecer la evolución térmica de los catalizadores sintetizados. Los experimentos se realizaron, fuera del control difusional, en un microrreactor tubular de lecho fijo ( $\Phi_i = 6 \text{ mm}$ ), isotermo y a presión atmosférica; siendo las condiciones de reacción W/F<sub>C3</sub> = 5 ghmol<sup>-1</sup>, 80 ≤ d<sub>p</sub> ≤ 120 mallas, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> = 2, sin dilución en la corriente de alimentación del reactor.

Existe una contribución de la reacción homogénea a la oxidación catalítica de propano en las condiciones de reacción estudiadas. El intervalo de temperatura en que se registra la actividad se localiza entre los 600-800 K, alcanzándose una conversión del 50% de propano a la máxima temperatura, detectándose, mayoritariamente, productos de craqueo oxidativo. Aparentemente, el soporte es el que dirige la transformación y el efecto de las especies catalíticas soportadas (vanadio, molibdeno y wolframio) es el de modificadores de la reactividad.

Se ha observado que, al aumentar la temperatura con algunos de los catalizadores se ha registrado un fenómeno de inestabilidad térmica *"light off"* con el consiguiente incremento de la conversión, produciéndose a temperatura inferior cuando en los sistemas está presente el TiO<sub>2</sub>. A pesar del bajo recubrimiento superficial por incorporación de los elementos metálicos en los diferentes soportes (aproximadamente 10% de la superficie en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y en TiO<sub>2</sub>) la presencia de éstos componentes provoca cambios más que significativos en los perfiles de conversión-selectividad. Este hecho también se detecta cuando se utiliza SiO<sub>2</sub> como soporte.



La distribución de productos obtenidos es fuertemente dependiente de las características químicas del soporte; así cuando se usa  $SiO_2$  como soporte los productos mayoritarios son los  $C_2$ -oxigenados, en el caso del  $TiO_2$  productos de sobreoxidación ( $CO_x$ ) y, finalmente, cuando se utiliza  $Al_2O_3$  propileno. La presencia de vanadio modifica los niveles de conversión alcanzados mejorando la selectividad y la sustitución parcial del vanadio por wolframio induce un cambio en la selectividad manteniendo *cuasi*-constante el nivel de conversión de propano; efecto contrario causa la incorporación de molibdeno.

La presencia de heteroátomos y el grado de recubrimiento condiciona la coordinación de las especies facilitando la movilidad del oxígeno superficial.

#### Agradecimientos

C. H. Junta Andalucía-UMA Beca FPI. Proyecto PB-98 1394

*M.O. Guerrero-Pérez, J.L.G. Fierro y M.A. Bañares Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Marie Curie 2, E-28049-Madrid, España.* 

# Introducción

En la amonoxidación de propano a acrilonitrilo se obtienen buenos resultados con catalizadores Sb-V-O soportados sobre alúmina (1). Un problema común de los métodos de síntesis de estos catalizadores es que el antimonio es muy insoluble en disoluciones acuosas formando una suspensión de partículas de óxido, incluso en medios fuertemente ácidos (pH=0). Por tanto, el V y el Sb no interaccionan de una forma eficaz durante la preparación y no tienden a formar, después de la calcinación SbVO<sub>4</sub>, fase activa en la amonoxidación de propano (2). En este trabajo se presenta un nuevo método de preparación en el cual el Sb(III) está totalmente disuelto en ácido tartárico ya que este catión forma un complejo soluble en presencia de ión tartrato.

# Experimental

Se prepararon dos catalizadores con el nuevo método y otros dos con el tradicional usando  $Sb_2O_3$  como precursor de antimonio. Para ello se preparó una disolución de antimonio disolviendo la cantidad necesaria de acetato de antimonio (Aldrich) en una disolución de ácido tartárico (Sigma) 0.3M, se mantuvo en agitación hasta que el antimonio quedó totalmente disuelto y entonces se adicionó el vanadio como metavanadato amónico, NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> (Sigma). Esta disolución se llevó a sequedad en un rotavapor manteniendo el baño a 80°C y la presión en torno a 0.3 atm. El sólido resultante se secó durante 24 h a 115°C y después se calcinó a 400° durante 4 h. Este método se denomina t. En el método tradicional se siguió el mismo procedimiento pero el metavanadato amónico se incorporó a una suspensión de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se prepararon catalizadores con relaciones atómicas Sb/V de 1 y 2 y con un recubrimiento Sb+V de una monocapa.

Las medidas de actividad se realizaron a presión próxima a la atmosférica en un microreactor de cuarzo convencional, diseñado para eliminar los volúmenes muertos, conectado a un cromatógrafo de gases equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) y uno de ionización de llama (FID). Se utilizaron 200 mg de catalizador tamizado entre 0.25 y 0.125 mm, el flujo total fue de 20 ml/min y la composición de la alimentación fue: 25% de oxígeno, 9.8% de propano y 8.6% de amoniaco en helio.

# Resultados y Discusión

En los catalizadores con Sb/V=1 no se detectaron óxidos de antimonio. La fase SbVO<sub>4</sub> se observó en los catalizadores usados. Los datos de caracterización revelaron que la formación de dicha fase está más favorecida en los catalizadores preparados con ácido tartárico. El catalizador 1Sb1V/Al preparado con tartárico presentó un rendimiento hacia acrilonitrilo superior al del catalizador preparado con Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 1).

En los catalizadores con Sb/V=2, se detectó la fase  $\alpha$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, tanto en el catalizador fresco como en el usado preparado con Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pero no en el preparado con el método del tartrato. En estas muestras se identificó la fase activa SbVO<sub>4</sub> en los catalizadores frescos, por tanto el exceso de Sb favorece la formación de dicha fase en los dos métodos de preparación.

El catalizador preparado con tartárico alcanza rendimientos menores hacia acrilonitrilo. Esto se debe al papel importante que desempeña la fase  $\alpha$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en el ciclo estructural en el cual Sb (V) interviene durante la reacción (3), migrando entre las fases SbVO<sub>4</sub> y  $\alpha$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, pues en ambas especies el antimonio se encuentra en estado de oxidación V. Este ciclo estructural es paralelo al ciclo redox que sufren las especies de vanadio (2,4), entre las especies dispersas de V(V) y la fase SbVO<sub>4</sub>, en el cual el vanadio se encuentra como V(III).



**Figura 1** . Rendimientos a productos en amonoxidación de propano. Condiciones de reacción: flujo total: 20 ml/min; composición alimentación (% volumen): C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/O<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>/He (9.8/25/8.6/56.6); 200 mg de catalizador; 480°C.

# Conclusiones

La estructura y actividad de los catalizadores Sb-V-O dependen fuertemente de la forma de incorporación del antimonio durante la preparación. Cuando la relación atómica es Sb/V=1, se obtiene el catalizador más efectivo en la formación de acrilonitrilo si el antimonio se adiciona en forma de complejo soluble, porque de esta manera se favorece más la formación de SbVO<sub>4</sub>, fase activa en la amonoxidación de propano. Sin embargo, cuando hay exceso de antimonio la situación es opuesta y el catalizador más selectivo es el preparado con una suspensión de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, puesto que de esta manera el catalizador final tiene, además de la fase SbVO<sub>4</sub>, el óxido Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, que actúa como promotor de la fase SbVO<sub>4</sub>. En cualquier caso, los catalizadores más activos son aquellos con Sb/V=1, puesto que tienen mayor contenido de vanadio, elemento responsable de la activación de la molécula de propano.

- (1) M. O. Guerrero-Pérez, J. L. G. Fierro, M. A. Vicente, M. A. Bañares. J. Cat., 2002, 206, 339.
- (2) M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares. Chem. Commun., 2002, 1292.
- (3) M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares. En preparación.
- (4) M.A. Bañares, M.O. Guerrero-Pérez, J.L.G. Fierro, G.G. Cortez. J.Mat.Chem., 2002, 12, 3337.

# CRAQUEO DE NAFTAS BAJO VARIAS CONDICIONES EN EL FCC-INCREMENTO DE LA PRODUCCIÓN DE OLEFINAS LIGERAS

A. Corma, F.V. Melo, L. Sauvanaud

Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC, Avda de los Naranjos s/n, 46022-Valencia Tel.: 34-96-3877800; Fax: 34-96-3877809; e-mail: acorma@itq.upv.es

# Introducción

Debido a las regulaciones medioambientales sobre la gasolina se ha realizado un esfuerzo considerable en las refinerías para la mejora de la calidad de las diferentes corrientes de nafta que forman la gasolina. Las naftas de destilado directo se isomerizan y/o reforman para aumentar su índice de octano. Las gasolinas producidas por los procesos de craqueo catalítico o coquización contienen cantidades de olefinas que pueden afectar negativamente a su estabilidad, tienen un octanaje ligeramente inferior al requerido por la gasolina reformulada y además se tienen que hidrotratar para disminuir su contenido de azufre a valores aceptables. Durante el hidrotratamiento, las olefinas se convierten a parafinas disminuyendo el octanaje de la gasolina tratada<sup>1</sup>. Sería pues interesante convertir esas olefinas en propeno, butenos y pentenos para su uso en petroquímica (propeno), o como alimentación en plantas de isomerización (i-buteno) y en producción de éteres (butenos, pentenos) para obtener gasolina de alto octanaje y libre de contaminantes, siendo el resto de la gasolina hidrotratada sin perdida de octanaje. Se han descrito varias configuraciones de craqueo de gasolina en el proceso de FCC: en el mismo riser del FCC, antes, con o después de la inyección del gasóleo de vacio<sup>2</sup>, o en un riser distinto usando catalizador regenerado o coquizado<sup>3</sup>.

# <u>Experimental</u>

| Gasolina           | LSR  | FCC  |
|--------------------|------|------|
| densidad (g/cm     | 0,65 | 0,67 |
| PM medio (g/mol)   | 81   | 104  |
| composición (wt%): |      |      |
| Parafinas          | 29,8 | 4,7  |
| Isoparafinas       | 52,4 | 27,9 |
| Olefinas           | 0    | 27,9 |
| Naftenos           | 17,2 | 10,6 |
| Aromáticos         | 0,6  | 26,6 |

Tabla1 – gasolinas LSR y de FCC

Se ha utilizado para ese trabajo una unidad de lecho transportado Micro Downer. Esta unidad permite, en condiciones similares, obtener patrones de rendimientos muy parecidos a los que producen plantas piloto de mayor tamaño como el Davison Circulating Riser (DCR)<sup>4</sup>. Las propiedades físicas y composición de las gasolinas LSR (rica en parafinas) y de FCC (rica en olefinas y aromáticos) vienen reflejadas en la tabla 1

Para probar las diferentes estrategias de craqueo de nafta se han probado diversas temperaturas de reacción: una temperatura alta (650°C) antes del craqueo de gasóleo, y una temperatura similar a la del FCC (550°C) en un riser paralelo. Los dos catalizadores usados, que incorporan zeolita Y y ZSM5 respectivamente, son comerciales.

# Resultado y Discusión

Como muestra la figura 1 el craqueo a 550°C de gasolina de FCC sobre una zeolita Y produce una cantidad apreciable de olefinas cortas: 12% de propeno más butenos. Ese craqueo proviene esencialmente de la ruptura de las olefinas C6+ y en menor medida de los naftenos, siendo la conversión de parafinas y aromáticos casi nulas. Debido a las reacciones de transferencia de hidrógeno (TH) la cantidad de isoparafinas aumenta sensiblemente. A 650°C las olefinas y naftenos se convierten a olefinas cortas antes de

sufrir transferencia de hidrógeno y ya no generan isoparafinas. Al mismo tiempo las isoparafinas de la alimentación se convierten por craqueo catalítico y térmico. Como consecuencia aumenta sensiblemente el rendimiento a olefinas cortas (cerca de 20% en total), pero debido al craqueo térmico se dispara la producción de gas seco siendo en su mayor parte (mas del 60%) metano y etano. Debido a un tamaño de poro reducido, la conversión sobre zeolita ZSM5 es mucho más selectivo a propeno y etileno, y produce menos coque. El análisis por componente de la gasolina muestra que la principal diferencia con la zeolita Y es la conversión de las olefinas de 5 carbonos.

El craqueo de nafta LSR muestra pautas similares. Con zeolita Y a 550°C se convierte muy poco la nafta, pues no hay olefinas por convertir, mientras que la conversión a 650°C es notable, y similar para todos los componentes de la nafta. La conversión aumenta un poco con la longitud de cadena o si el componente es cíclico. Como regla general los rendimientos a gases son similares al craqueo de gasolina FCC, con la excepción del isobutano. Usando zeolita ZSM5 la conversión es similar, pero con una mejor selectividad a etileno y propileno.

Como conclusión el craqueo de gasolina de FCC puede reportar buenos rendimientos a olefinas ligeras (mas de 35% a 650°C) con la zeolita ZSM5. También se puede realizar con zeolita Y pero con una alta producción de gas seco. A la temperatura de reacción habitual en el FCC (500 a 550°C) craquean sobre todo las olefinas C6+, aún con ZSM5 es difícil conseguir un craqueo extenso de parafinas y naftenos a no ser que se trabaje a tiempos de residencia muy superiores a 2 segundos. Además la olefinicidad de la fracción C3 ha mostrado ser más alta a más alta temperatura.

#### Bibliografía

<sup>1</sup> J.T. Miller y col., Journal of Catálisis, 193 (2000) 123-131 <sup>2</sup>EP Patent nº 0 849 347 A2 <sup>3</sup>US Patent nº 5,372,704

<sup>4</sup> A. Corma, C. Martínez, F.V. Melo, L. Sauvanaud, J.Y. Carriat, Applied Cat. 232 (2002) 247



Fig 1 – Craqueo de nafta FCC y de LSR- Craqueo por clase de hidrocarburo y rendimientos a gases y coque

# DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE ETANO SOBRE CATALIZADORES ÓXIDOS MIXTOS DE Mo- V- Te-Nb

P. Botella<sup>a</sup>, A. Dejoz<sup>b</sup>, J.M. López Nieto<sup>a</sup>, M.I. Vázquez<sup>b</sup> <sup>a</sup> Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC, 46022-Valencia; <sup>b</sup> Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Valencia, 46100 Burjassot.

# Introducción

La deshidrogenación oxidativa de etano (DOE) se ha estudiado en los últimos años como una posible alternativa para la producción de etileno (1). Sin embargo, sólo los catalizadores con rendimientos a etileno superiores al 60% podrían ser empleados industrialmente. Catalizadores basados en Li/MgO podrían estar cercanos a estos rendimientos, pero operan a temperaturas superiores a 600°C (2). Por otra parte, catalizadores basados en óxidos mixtos de Mo-V-Nb-Sb pueden operar a temperaturas de 300-400°C, pero presentan rendimientos en torno al 50% (3). En esta comunicación presentamos la síntesis y caracterización de un catalizador basado en óxidos mixtos de Mo, V, Te y Nb, activo y selectivo para la DOE y que alcanza, en condiciones óptimas de reacción, rendimientos a etileno superiores al 70% (4, 5).

# Experimental

Los catalizadores se han preparado hidrotermalmente a 175 °C durante 48 h, a partir de una solución acuosa de sales de Mo, V, Te y Nb. El sólido es lavado y secado a 100 °C (12 h), y finalmente calcinado a 600 °C durante 2 h en corriente de N<sub>2</sub>. Las técnicas de caracterización se han descrito anteriormente (6). Los ensayos catalíticos se han llevado a cabo a presión atmosférica en un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo, con una mezcla de etano, oxígeno y helio con una relación molar 9/6/85.

## **Resultados y Discusión**

En la Figura 1a se presenta el difractograma de rayos X del catalizador  $MoV_{0.36}Te_{0.17}Nb_{0.12}O_x$ . De acuerdo con resultados previos (6), se sugiere la presencia de fases mixtas del tipo  $Mo_{5-x}(V/Nb)_xO_{14}$ ,  $Te_{0.33}MO_3$  and  $Te_2M_{20}O_{57}$  (*M*= Mo, V, Nb).



Figura 1. Difractograma de rayos X (a) y espectro de reflectancia difusa del catalizador  $MoV_{0.36}T_{0.17}Nb_{0.12}O_x$ .

En la Figura 1b se presenta el espectro de reflectancia difusa del catalizador. La aparición de un banda ancha en el rango de 250-350 está relacionada con la presencia de iones  $Mo^{6+}$  y Te<sup>4+</sup>, mientras que la banda a 350-450 nm se debe a especies  $VO_6$  con coordinación octaédrica. Por último, la banda a 580 nm se debe a la presencia de especies  $Mo^{5+}/Mo^{6+}$  con una relación cercana a 1/5 (4). La presencia de especies  $V^{4+}$  es muy pequeña, como se ha confirmado por espectroscopía EPR (6). Por otra parte, los resultados de XPS sugieren que la composición de la superfície del catalizador es similar a la del resto de la partícula. A partir de los resultados de caracterización, se puede concluir la presencia de  $Mo^{6+}$ ,  $Mo^{5+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Nb^{5+}$  y Te<sup>4+</sup>.

Los resultados catalíticos obtenidos para la oxidación de etano sobre el catalizador  $MoV_{0.36}Te_{0.17}Nb_{0.12}O_x$ , en el intervalo de temperaturas de 340-400°C se muestran en la Figura 2.



**Figura 2.** Variación de la conversión de etano ( $\bigcirc$ ) y de la selectividad ( $\Box$ ) y rendimiento ( $\blacklozenge$ ) a etileno con la temperatura durante la oxidación de etano sobre el catalizador MoV<sub>0.36</sub>Te<sub>0.17</sub>Nb<sub>0.12</sub>O<sub>x</sub>. W/F= 250 g<sub>cat</sub> h<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>.

En las condiciones de reacción empleadas, los productos de reacción fueron: etileno (mayoritario, con selectividades superiores al 80% a altas conversiones de etano), CO y CO<sub>2</sub>. Los rendimientos a etileno alcanzados sobre este catalizador (en torno al 75%) son muy superiores de los publicados anteriormente (50% (3)), lo que representa un claro avance en el posible uso industrial de esta reacción en la obtención de etileno.

La alta actividad y selectividad se deben a la formación de fases mixtas Mo-V-Te-Nb-O las cuales presentan también una alta actividad y selectividad en la oxidación de propano a ácido acrílico (6). El papel de cada uno de los componentes es aún incierto, pero la actividad catalítica vendría determinada por la presencia de pares V<sup>5+</sup>-O-Mo<sup>n+</sup> en una estructura cristalina determinada.

Los autores agradecen la financiación de la DGICYT (Project PPQ2000-1396).

- 1) F. Cavani, F. Trifiró, Catal. Today 24, 307(1995).
- 2) E. Morales, J.H. Lunsford, J. Catal., 118, 255 (1989).
- 3) J.H. McCain, US Patent 4,524,236 (1985).
- 4) J.M. López Nieto, P. Botella, M.I. Vázquez, A. Dejoz, Chem. Commun. 1316 (2002).
- 5) J.M. López Nieto, P. Botella, M.I. Vázquez, A. Dejoz, SP Patent, 20021104 (2002).
- 6) P. Botella, J.M. López Nieto, B. Solsona, A. Mifsud, F. Márquez, J. Catal. 209, 445 (2002).



# **COMUNICACIONES PANELES**

# OZONIZACIÓN DE COMPUESTOS AROMÁTICOS EN FASE ACUOSA CATALIZADA POR METALES SOPORTADOS SOBRE CARBÓN ACTIVADO

J. Rivera-Utrilla y M. Sánchez-Polo Departamento de Química Inorgánica (F. de Ciencias). Universidad de Granada. 18071, Granada, Spain. Tlf: 34-958-243235, FAX: 34-958-248526, E-mail: jrivera@ugr.es

# Introducción

El elevado coste del ozono ha provocado que se destinen numerosos esfuerzos para incrementar la eficacia depurativa de este proceso surgiendo, de esta forma, los procesos de oxidación avanzada (AOPs).<sup>1,2</sup> Recientemente se están investigando nuevas alternativas a los AOPs. Estas alternativas se basan en la adición al sistema de determinados metales pesados o catalizadores sólidos, que incrementen la efectividad del ozono como oxidante.<sup>3,4</sup> En este estudio se pretende determinar la eficacia del carbón activado y de diferentes metales, usualmente presentes en aguas contaminadas (Hg(II), Cd(II) y Cr(III)) soportados sobre carbón activado en la descomposición del ozono en medio acuoso. Para ello, se llevó a cabo la ozonización del ácido 1,3,6-naftalentrisulfónico (NTS) en presencia de los catalizadores comentados anteriormente. Este compuesto presenta una baja reactividad frente al ozono (K<sub>O3</sub> = 6.72 mol L<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>), aunque, sin embargo, su reactividad con los radicales libres es elevada (K<sub>OH</sub> = 3.68 x 10<sup>9</sup> mol L<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>).<sup>5</sup> Estas propiedades convierten al NTS en un compuesto idóneo para detectar la presencia de especies altamente oxidantes en el medio.

# Experimental

Una descripción detallada del sistema experimental utilizado y de la metodología seguida en los procesos de ozonización se encuentra descrita en un artículo publicado previamente.<sup>5</sup> Todos los carbones activados fueron caracterizados textural y químicamente.<sup>6</sup> Los catalizadores fueron preparados a partir de Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O (Merck), Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O (Merck), Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O (Merck) mediante impregnación húmeda. El grado de dispersión metálica fue determinado mediante difracción de rayos X.

# Resultados y Discusión

Con el fin de determinar las propiedades químicas y texturales del carbón activado que favorecen el proceso de oxidación del NTS, se llevaron a cabo experiencias de ozonización del mismo en presencia de diferentes carbones activados comerciales. Los resultados obtenidos se exponen en la Figura 1. Se observa que la velocidad de oxidación del NTS se ve incrementada en presencia de todos los carbones activados estudiados. Los carbones Sorbo y Norit son los que más favorecen la oxidación del NTS, mientras que el carbón Witco es el que presenta una menor influencia en el proceso de degradación. La actividad catalítica del carbón activado está favorecida, especialmente, en aquellos carbones que presentan una acentuada macroporosidad y

basicidad. Los carbones con una gran macroporosidad reducen los problemas difusionales y facilitan el acceso del ozono a los sitios activos superficiales; mientras que los grupos básicos oxigenados (cromeno y pirona) y el sistema de electrones  $\neq$  deslocalizados presentes en los planos basales del carbón activado, responsables ambos de las propiedades básicas de los carbones activados, podrían actuar como centros catalíticos de reacción.<sup>6</sup> La reducción del ozono, provoca la aparición en el medio de iones hidroxilo y peróxido de hidrógeno. Estos compuestos son potentes iniciadores del proceso de descomposición del ozono en especies de gran poder oxidante.



**Figura 1.** Ozonización del NTS en presencia de diferentes carbones activados. ( $\diamond$ ), sin carbón; ( $\circ$ ), Filtrasorb 400; ( $\triangle$ ), Merck; ( $\Box$ ), Ceca GAC; (\*), Ceca AC40; (x), Norit; (+), Sorbo; (-) Witco.

Por otro lado, la presencia de Cr(III) soportado sobre el carbón activado en el sistema favoreció el proceso de oxidación del NTS; sin embargo, el Hg y el Cd no presentan actividad catalítica en dicho proceso. La posible oxidación del Cr(III) soportado potencia la descomposición del ozono en especies de gran poder oxidante. Además se pudo observar que la presencia de Cr(III) soportado sobre el carbón activado provocó un considerable incremento de la capacidad del mismo para transformar la materia orgánica en dióxido de carbono.

- 1. Bruny R., Bourbigot M.M., Doré M., Oxidation of organic compounds through the combination ozone-hydrogen peroxide, Ozone Sci. & Eng., 6, 163-183, 1984.
- 2. Gurol M.D., Vatistas R., Oxidation of phenolic compounds by ozone and ozone+UV radiation: a comparative study, Wat. Res., 21, 895-900, 1987.
- 3. Gracia R., Aragues J.L., Ovelleiro J.L., Mn(II)-catalysed ozonation of raw Ebro river water and its ozonation by-products, Wat. Res., 32, 57-64, 1998.
- 4. Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R., Tufano V., The ozonation of pyruvic acid in aqueous solutions catalyzed by suspended and dissolved manganese, Wat. Res., 32, 1492-1496, 1998.
- 5. Rivera-Utrilla J. Sánchez-Polo M., Zaror C.A., Degradation of naphthalenesulphonic acids by oxidation with ozone in aqueous phase, Phys. Chem. Chem. Phys., 4, 1129-1134, 2002.
- 6. Rivera-Utrilla J., Sánchez-Polo M., Ozonation of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid catalysed by activated carbon in aqueous phase, Appl. Cat. B: Environmental, 39, 319-329, 2002

## APLICACIÓN DE ARCILLAS CON PILARES COMO SOPORTE DE CATALIZADORES INMOVILIZADOS DE RODIO Y DE RODIO-ESTAÑO. ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALITICA

Carmen Blanco, Vesna Krstic, Carmen Pesquera, Fernando González Grupo de Química Inorgánica. Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica Universidad de Cantabria. Avda. de las Castros s/n. 39005-SANTANDER

# Introducción

Las arcillas tanto naturales como modificadas con pilares, PILC's, tienen interés en catálisis por si mismas o como soportes catalíticos en catalizadores metal-soportados, constituyendo catalizadores en principio, bifuncionales, aprovechando las propiedades ácidas del soporte y las propiedades específicas del metal como hidrogenante/oxidante.

Una de las reacciones de gran interés, tanto industrial como académico, es la hidrogenación de aldehidos  $\alpha$ , $\beta$ -insaturados (1-9) como el crotonaldehido (CH<sub>3</sub>-CH=CH-CHO). Industrialmente, porque interviene en numerosos procesos tanto en la química fina, farmacéutica, agroquímica y alimentaria (síntesis de fragancias, vitaminas, fungicidas, sabores,...etc) como en la química pesada, pues de la hidrogenación del crotonaldehido se pueden obtener: hidrocarburos, aldehidos saturados, y alcoholes saturados e insaturados. Su interés académico radica en que la reacción de hidrogenación de crotonaldehido puede servir como un interesante modelo de reacción para las moléculas que contengan ambos enlaces conjugados: C=O y C=C.

En este trabajo se plantea el uso de PILC's como soporte de catalizadores inmovilizados de Rodio, sólo o con Estaño, y se estudia la influencia de las características del soporte en la incorporación de la fase activa, así como el influjo de otras variables de trabajo (temperatura de reducción del metal, temperatura de reacción...) en la formación y distribución de los productos de reacción de hidrogenación de crotonaldehido en fase gas y a presión atmosférica.

### **Parte Experimental**

Para sintetizar los materiales que se utilizarán como soportes para incorporar la fase activa, se parte de una montmorillonita, procedente de Wyoming, suministrada por la Universidad de Missouri-Columbia, con una  $S_{BET} = 33 \text{ m}^2/\text{g}$ , una CCC = 130,4 meq/100 g y un contenido en montmorillonita del 86,7%. La síntesis de los agentes apilarantes se llevó a cabo a partir de disoluciones de Locrón, con una relación Al/arcilla de 20 meq/g y cantidades adecuadas de CeCl<sub>3</sub>.7H<sub>2</sub>O y de LaCl<sub>3</sub>.7H<sub>2</sub>O para obtener las relaciones molares de Ce/Al y de La/Al de 1/25 o 1/5. Para el anclaje de los pilares, el material fue calcinado a 400°C durante 2 horas (10).

Los materiales anteriormente referidos, así como la propia arcilla de partida y sílice Aerosil-200, se emplean como soportes de catalizadores de Rodio (1%), cuya preparación se realiza a través del anclaje o inmovilización de un organometálico de Rodio en medio cetónico y a temperatura ambiente (11). Asimismo, en alguno de los casos, se le adiciona Sn (0,5 y 1,7%) a partir de acetato de Sn, (como promotor o bimetálico), para estudiar el posible efecto electrónico que produce el segundo metal en la distribución de los productos de la reacción elegida para su aplicación catalítica. Estos materiales o precursores de catalizador se secan al vacío y serán reducidos *in situ* en el momento previo de la reacción.

Se caracterizan los soportes y catalizadores por diferentes técnicas instrumentales: UV-Vis, EIR, ATG/DTG, DRX, isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, quimisorción de amoníaco, adsorción-desorción de piridina mediante DRIFTS, y se aplican en la reacción de hidrogenación de crotonaldehido en fase gas.

La hidrogenación catalítica se lleva a cabo en un micro-reactor de lecho fijo a presión atmosférica y a diferentes temperaturas, en el rango de 40-280°C, y se analiza por cromatografia de gases los productos de la reacción. Se estudia la actividad/selectividad en relación con las

diferentes características del soporte y las distintas condiciones de trabajo, temperatura de reducción del Rodio, temperatura de reacción, relación hidrógeno/ crotonaldehido, y la presencia de Estaño.

## Resultados

Mediante DRX se observa que la intercalación de oligómeros en la muestra de partida produce un aumento del espaciado basal de la misma, siendo éste algo superior cuando se utilizan pilares mixtos de La/Al (1/25) que para los pilares mixtos Ce/Al (1/25). A partir de las isotermas de adsorción de  $N_2$  se deduce que los productos apilarados poseen valores de superfície específica y volumen microporoso muy elevados, superando en más de diez veces al material de partida. Estos parámetros texturales han resultado superiores para la muestra con pilares de La/Al.

Los materiales PILC's han resultado soportes idóneos para la formación de catalizadores de Rodio habiéndose incorporado aproximadamente el 100% frente al soporte de sílice que resultó ser del 60%. Las características de los materiales sintetizados, empleados como soportes, determinan la dispersión y la capacidad de carga metálica que se incorpora en el mismo. Tanto la montmorillonita de partida como los productos sintetizados presentan acidez Brönsted y Lewis.

Los catalizadores soportados sobre los materiales PILC's presentan elevadas actividades a temperaturas relativamente bajas (en torno a 90°C), frente al soportado sobre sàdlice que presenta una actividad despreciable. En todos los catalizadores ensayados la selectividad de la reacción es siempre mayor hacia la formación de butanal, independientemente, de la temperatura de reacción y de la temperatura de reducción. La mejor selectividad hacia el alcohol crotílico se obtuvo con el catalizador soportado sobre la montmorillonita con pilares de Al, a mayores temperaturas de reducción de la fase metálica y de la reacción (220-240°C). Este catalizador presenta una acidez menor y una dispersión notoriamente inferior a la del resto de los catalizadores.

La adición de Sn modifica la conversión y la selectividad dando para estos catalizadores la mayor selectividad hacia alcohol crotílico cuando se le adiciona como promotor y a la temperatura de reacción de 240-260°C. La carga de Sn màls favorable es la de 1,7%. Por otra parte, con menor flujo de  $H_2$ , se ve incrementada suavemente tanto la conversión como la selectividad. Los resultados de la evolución de la conversión con el tiempo (400 minutos) han resultado muy favorables para todos los catalizadores ensayados, destacándose el catalizador de Rh soportado sobre la arcilla con pilares de Al, que permanece constante a lo largo del tiempo.

### Agradecimientos

Dirección General de Investigación del MCyT por la subvención de los Proyectos Ref.: MAT2002-03808 y MAT2002-02158.

### Referencias

(1).- P. Claus; Top. Catal. 5 (1998) 51.

(2).- F.Coloma, J. Llorca, N. Homs, P. Ramirez de la Piscina, F. Rodríguez-Reinoso, A. Sepúlveda-Escribano; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 3063.

(3).- P. Gallezot, D. Richard; Catal. Rev. Sci. Eng. 40 (1998) 81.

(4).- A.Guerrero Ruiz, A. Sepúlveda-Escribano, I. Rodríguez-Ramos; Appl. Catal.A: Gen.l 120 (1994) 71.

(5).- N. Homs, J. Llorca, P. Ramirez de la Piscina, F. Rodríguez-Reinoso, A. Sepúlveda-Escribano, J. Silvestre-Alvero; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 1782.

(6).- P. Reyes, M. del C. Aguirre, J.L. G. Fierro, G. Santori, O. Ferreti; J. Mol. Catal. 184 (2002) 431.

- (7).- V. Ponec; Appl. Catal. A: Gen. 149 (1997) 27.
- (8).- T.B.L.W. Marinelli, V. Ponec; J. Catal. 156 (1995) 51.
- (9).- M.A. Vannice; J. Mol. Catal. 59 (1990) 165.

(10).- M.J. Hernando, C. Pesquera, C. Blanco, I. Benito, F. González; Chem. Mat. 8 (1996) 76.

(11).- C. Blanco, R. Ruiz, C. Pesquera, F. González; Appl. Organometal. Chem. 16 (2002) 84.

P-003

*R. Martos Calvente<sup>a</sup>, Victor. A. de la Peña O'Shea<sup>a</sup>, J. M. Campos Martín<sup>a</sup>, J. L. G. Fierro<sup>a</sup>, E.Gutiérrez Puebla<sup>b</sup>* 

<sup>a</sup>Inst. de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/Marie Curie s/n, Cantoblanco, 28049 Madrid <sup>b</sup>Instituto de Ciencia de Materiales, CSIC, Cantoblanco, 28049 Madrid

# Introducción

El proceso industrial de producción de óxido de propileno tiene una elevada importancia económica a nivel internacional. Se han descrito una gran cantidad de métodos de obtención de epóxidos, siendo el más empleado la epoxidación de alquenos con hidroperóxidos orgánicos en presencia de un catalizador [1]. Normalmente, tanto a nivel industrial como a escala de laboratorio, se emplean catalizadores homogéneos solubles en el medio de reacción. Para este fin pueden ser utilizados complejos organometálicos de elementos de transición en alto estado de oxidación, como por ejemplo complejos de vanadio o molibdeno, siendo este último el que ha dado los mejores resultados [1]. Debido a que factores como, el estado de oxidación del metal o la naturaleza del ligando son determinantes en la actividad catalítica [2], se han estudiado una gran variedad de complejos de molibdeno con ligandos que tienen como átomos dadores de electrones el O, S ó N [3,4]. Muchos de los catalizadores de molibdeno se sintetizan a partir del dioxobis(acetilacetonato) de molibdeno(VI), que también se puede utilizar como catalizador en reacciones de oxidación. Este tipo de complejos pertenece a una familia de compuestos que tienen como fórmula general  $MoO_2L_2$  y que presentan un buen comportamiento en reacciones de epoxidación de alquenos en fase líquida utilizando hidroperóxidos orgánicos como agentes oxidantes. Estos complejos presentan una estructura monomérica octaédrica más o menos distorsionada dependiendo del ligando [5]. La estructura del complejo formado incidirá directamente en la actividad catalítica. Factores como los impedimentos estéricos o la solubilidad del complejo en el medio de reacción vendrán determinados por la naturaleza del ligando. En el presente trabajo se ha estudiado la síntesis, caracterización y su correlación con cálculos teóricos, así como su empleo en una reacción de elevado interés industrial como es la epoxidación de olefinas primarias con hidroperóxidos orgánicos.

# Sección Experimental

Se disuelven 2 g de heptamolibdato amónico (0.0115 moles de Mo) en 20 ml de agua. Se añaden 2.5 g de 2-piridilmetanol (0.023 moles) y se pone a reflujo durante una hora. Queda un precipitado blanco que se filtra a vacío, se lava con agua y se seca en estufa a 65° C. Se recristaliza en diclorometano, siendo estables los cristales en dicho disolvente. El sólido obtenido, MoPym<sub>2</sub>, fue caracterizado por las siguientes técnicas: análisis químico elemental, FT-IR, RMN y determinación estructural por difracción de rayos X. También se realizaron cálculos teóricos por DFT y se correlacionaron con los datos experimentales. El complejo MoPym<sub>2</sub> resultó activo en la reacción de epoxidación del 1-octeno con hidroperóxido de etilbenceno (EBHP) como agente oxidante.

La reacción de epoxidación del 1-octeno con EBHP se llevó a cabo en un matraz al que se acopla un refrigerante y un agitador magnético. Las condiciones de reacción son las siguientes: 45 g de 1-octeno (0.4 moles) se mezclan con 33 g de EBHP al 33% en EB y se calientan a 94° C, se añade una cantidad de MoPym<sub>2</sub> correspondiente a 40 ppm de molibdeno.

El tiempo de reacción es de dos horas. La concentración de EBHP se mide por valoración yodométrica estándar y el resto de componentes se tratan con trifenilfosfina para descomponer el EBHP y son analizados por GC.

# **Resultados y Discusión**

El análisis elemental mostró valores correspondientes a un compuesto de molibdeno con dos ligandos pym, dando lugar a una composición muy similar a la correspondiente a MoO<sub>2</sub>(pym)<sub>2</sub>. El FT-IR reveló la existencia de las bandas típicas de la vibración Mo=O así como las vibraciones correspondientes a los C=C y C=N del anillo aromático aparecen desplazadas a mayores longitudes de onda y la banda ancha correspondiente al –OH no



aparece en el espectro del complejo, el RMN mostró desplazamiento de las señales respecto al ligando libre confirmando la interacción Mo-ligando. Los difractogramas de RX indicaron la formación de un complejo bisustituído formando cristales pertenecientes al sistema ortorrómbico, siendo necesaria la presencia de las moléculas de diclorometano para la formación del cristal y esta es la razón por la que hasta el momento no se había podido recristalizar este compuesto (Fig.1). Los cálculos realizados por DFT mostraron una buena correlación con los datos experimentales.

El compuesto MoPym<sub>2</sub> se probó en la reacción de epoxidación de 1-octeno con

hidroperóxido de etilbenceno. Este complejo mostró una elevada actividad catalítica comparable con un catalizador de referencia  $(MoO_2(acac)_2)$  (Tabla 1). Los valores de selectividad a epóxido fueron muy similares para ambos compuestos.

| Catalizador 7      | ГОF (min) <sup>-1 a</sup> | % Conversión of<br>1-octeno (at 2 h) | % Selectividad <sup>b</sup> to 1,2-epoxioctano |  |  |
|--------------------|---------------------------|--------------------------------------|--|--|--|
| $MoO_2(acac)_2$    | 273                       | 15.9                                 | 83   |  |  |
| MoPym <sub>2</sub> | 293                       | 15.7                                 | 82   |  |  |

Tabla 1 Actividad catalítica en la epoxidación del 1-octeno a 94º C

<sup>*a*</sup> Extrapolado a tiempo 0.

<sup>b</sup> Selectividad basada en el EBHP consumido, a niveles del 96 % de conversión

- J. M. Campos Martín, G. Blanco Brieva, M. C. Capel Sánchez, R. M. García de la Cruz, R. Martos Calvente, P. P. Toribio Temprado, J. L. G. Fierro, *Quibal* 48 (3) (2001) 17
- [2] R. A. Sheldon, J. K. Kochi, en "Metal-catalyzed Oxidations of Organic Compounds". Academic: New York, 1981
- [3] M. J Mitchell, S. N. Finney, J. Am. Chem. 123 (2001) 862
- [4] R. Martos Calvente, J. M. Campos Martín, J. L. G. Fierro, Catal. Commun. 3 (2002) 247
- [5] G. Barea, A. Lledos, F. Maseras, Y. Jean, *Inorg. Chem.* **37** (1998) 3321

## SINTESIS DE SILICOALUMINATOS MESOESTRUCTURADOS DE MORFOLOGIA ESFERICA

R. Van Grieken, D. P. Serrano, A. M. Melgares, E. M. Ferruelo Departamento de Tecnología Química, Ambiental y de los Materiales. ESCET. Universidad Rey Juan Carlos, c/ Tulipán, s/n, Móstoles, 28933-Madrid

## Introducción

En 1992 se sintetizaron por primera vez los materiales conocidos como MCM-41 y Al-MCM-41, silicato y silicoaluminato mesoporosos ordenados de simetría hexagonal. Se caracterizan por presentar áreas superficiales próximas a los  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ , volúmenes de poro superiores a  $0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$  y una distribución de poros muy regular dentro del rango de los mesoporos [1]. Estos materiales consisten en agregados y aglomerados de pequeñas partículas irregulares. Sin embargo, para muchas aplicaciones como catálisis, cromatografía, etc., son necesarios tamaños y morfologías concretas: fibras, esferas, monolitos, etc. De igual forma, la incorporación de heteroátomos en su estructura, proporciona a estos materiales propiedades específicas con aplicaciones concretas en función del heteroátomo incorporado [2].

En los últimos años se ha demostrado la posibilidad de obtener sílice mesoporosa con diferentes formas y tamaños de partícula mediante la agitación de emulsiones bifásicas, utilizando en las proporciones adecuadas un disolvente, una fuente de sílice y un surfactante [3]. Asimismo, se ha constatado que las propiedades morfológicas y texturales de las esferas de sílice mesoporosa dependen de forma decisiva de variables de síntesis tanto químicas como fluidodinámicas, tales como velocidad de agitación, relación diámetro agitador/diámetro recipiente de síntesis, naturaleza de la fuente de silicio y del surfactante, etc.[4]. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en la preparación de silicoaluminatos mesoporosos de morfología esférica, empleando diferentes fuentes de aluminio.

# **Procedimiento Experimental**

Las síntesis se han llevado a cabo en medio básico, utilizando cloruro de cetiltrimetilamonio (CTMCl) como surfactante, tetrabutilortosilicato (TBOS) como fuente de sílice, agua como disolvente y alúmina, isopropóxido de aluminio (IPA), y tributóxido de aluminio (TBA) como fuentes de aluminio. La emulsión se agita a velocidad constante y temperatura ambiente, durante 24 h. El material sintetizado se filtra, se lava con agua repetidamente, se seca a temperatura ambiente y posteriormente se calcina [4].

Las muestras sintetizadas se han caracterizado mediante adsorción de  $N_2$  a 77 K, microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de emisión atómica por acoplamiento de plasma inducido (ICP), resonancia magnética nuclear (RMN), etc.

# **Resultados y Discusión**

En la Tabla 1 se resumen las características morfológicas y texturales de los materiales sintetizados. Los silicoaluminatos preparados presentan idéntico contenido en aluminio al introducido en el medio original de síntesis, a excepción de los materiales sintetizados a partir de alúmina y TBA con relación Si/Al teórica de 20, los cuales presentan un grado de incorporación de aluminio del 95% y 84% respectivamente. Los espectros de RMN de las muestras sin calcinar, indican que prácticamente todo el aluminio presente en estos materiales es de naturaleza tetraédrica, es decir, ha sido incorporado en su estructura.

Para una relación Si/Al=30, todas las fuentes de aluminio ensayadas conducen a la formación de esferas. En cambio, sólo es posible obtener esferas para una relación Si/Al=20 utilizando alúmina. Los materiales mesoporosos tipo sílicoaluminato presentan superficies específicas inferiores a la de la sílice mesoporosa sintetizada, a excepción de los obtenidos con alúmina y relación Si/Al=20.

| Fuente de Al                    | -        | IP       | A         | Al       | $_2O_3$  | TE       | BA        |
|---------------------------------|----------|----------|-----------|----------|----------|----------|-----------|
| Si/Al teórico                   | 0        | 30       | 20        | 30       | 20       | 30       | 20        |
| Si/Al real                      | 0        | 30       | 20        | 30       | 21       | 30       | 27        |
| Morfología                      | esférica | esférica | irregular | esférica | esférica | esférica | irregular |
| D partícula (µm)                | 278      | 788      | -         | 509      | 667      | 751      | -         |
| $S_{BET} (m^2/g)$               | 956      | 814      | 365       | 599      | 953      | 755      | 896       |
| $V_{poro}$ (cm <sup>3</sup> /g) | 0.605    | 0.704    | 0.380     | 0.440    | 0.640    | 0.654    | 0.540     |
| $D_{poro}(Å)$                   | 21.3     | 18.3     | 36.0      | 23.4     | 23.0     | 23.5     | 20.7      |

Tabla 1. Propiedades morfológicas y texturales.

En la Figura 1 se muestran las imágenes SEM de los materiales mesoporosos sintetizados. La incorporación de aluminio en la estructura de los mismos, indistintamente de la fuente de aluminio utilizada, supone un marcado aumento en el tamaño de partícula del material obtenido. La alúmina es la fuente de aluminio que conduce a silicoaluminatos esféricos de menor tamaño ( $D_p \sim 509 \ \mu m$ ).



**Figura 1**. Imágenes SEM: a) sílice; b), c) y d) silicolauminatos preparados usando como fuente de aluminio IPA, alúmina y TBA, respectivamente.

- [1] Beck, J.S., Vartulli, J.C., Roth, W.J., Leonowicz, M.E., Kresge, C.T., Schmith, K.D., Chu, C.T-W, Olson,
- D.H., Sheppard, E.W., McCullen, S.B., Higgins, J.B., Schlenker, J.L., J. Am. Chem. Soc., 114, 10834 (1992).
- [2] Ying, J.Y., Mehnert, C.P., Womg, M.S., Angew. Chem. Int. Ed., 38, 56 (1999).
- [3] Huo, Q., Feng, J., Schuth, F., Stucky, G.D., Chem. Mater, 9, 14 (1997).
- [4] Van Grieken, R., Serrano, D.P., Martos, C., Melgares, A.M., Stud. Surf. Sci. Catal., 135, 200, (2001).

D.P. Serrano; J. Aguado; M. Ramos; R.A. García; C. Vargas; T. Galindo Grupo de Ingeniería Química y Ambiental, ESCET, Universidad Rey Juan Carlos 28933, Móstoles, Madrid

# Introducción

Los complejos quirales tipo Mn-salen se utilizan como catalizadores en reacciones de epoxidación enantioselectiva de olefinas. Dichos epóxidos quirales son de gran interés en Química Fina, como paso intermedio en la obtención de diversos fármacos y productos de alto valor añadido[1]. Los complejos Mn-salen cuentan con el manganeso como fase activa y con los llamados ligandos salen como compuestos orgánicos quirales. La heterogeneización de este sistema catalítico podría mejorar la aplicación del mismo en procesos comerciales, así como facilitar su reutilización en diferentes ciclos de reacción. Del mismo modo, el uso de catalizadores heterogéneos donde el manganeso se encuentra estabilizado sobre la superficie de un soporte, permite evitar la degradación del complejo en el medio de reacción. Los materiales silíceos mesoestructurados podrían ser soportes adecuados para este tipo de catalizadores debido a su alta superficie específica, gran tamaño y volumen de poro, y buen ordenamiento y distribución de mesoporos[2,3].

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en la inmovilización de un complejo Mn-salen, en un soporte silíceo funcionalizado previamente con un grupo orgánico adecuado.

# Parte experimental

La ruta sintética que se ha desarrollado en la preparación del compuesto organometálico es la que aparece en el esquema 1. Se hace reaccionar el 3-terc-butil-2hidoxibenzaldehido (1) con paraformaldehido y ácido clorhídrico, para obtener (2), con un rendimiento del 60%. Este compuesto se hace reaccionar con (1R,2R)-(-)-1,2-diaminociclohexano (3) en etanol a reflujo, dando como resultado la formación del ligando simétrico tipo salen (4), con un rendimiento del 55%. Para terminar, este ligando se transforma en el correspondiente complejo Mn-salen (5), mediante tratamiento con acetato de manganeso (II) tetrahidratado y cloruro de sodio.



Esquema 1. Síntesis del catalizador Mn-salen.

En el esquema 2 se muestra la funcionalización del soporte y posterior inmovilización del catalizador sintetizado. Se parte de un material silíceo mesoestructurado tipo SBA-15 preparado previamente[4], que se hace reaccionar con el agente sililante 3-aminopropiltrimetoxisilano (6) a reflujo de tolueno. Posteriormente, el material funcionalizado obtenido (7) se trata con el complejo sintetizado (5) a reflujo de cloroformo, obteniendo como resultado el sistema catalítico (8).



Esquema 2. Inmovilización del catalizador Mn-salen.

Como reacción test de este sistema catalítico se ha utilizado la epoxidación enantioselectiva de estireno, utilizando ácido m-cloroperbenzoico como oxidante y N-óxido de 4-metilmorfolina como co-oxidante, en diclorometano a una temperatura de -20 °C.

# Resultados y discusión

En la preparación del catalizador homogéneo, los productos de la ruta sintética han sido caracterizados mediante 1H y 13C-RMN, FTIR, DR-UV-Vis y análisis químico, entre otras técnicas. En la figura 1 se muestra el espectro de 1H-RMN del ligando salen sintetizado (4). La señal más desapantallada del espectro a 8.39 ppm corresponde a los protones del sistema imínico (-CH=N-). Los protones bencílicos (Cl-CH2-) aparecen a un desplazamiento químico de 4.59 ppm corresponde a los protones del asitema de este tipo. Por otro lado, la señal que aparece a 3.46 ppm corresponde a los protones del anillo de ciclohexano unidos al nitrógeno imínico, lo que es indicativo de la formación del ligando simétrico.



*Figura 1.* 1H-RMN del ligando salen (4).

*Figura 2.* Isotermas de adsorción de N2. (a) SBA-15; (b) NH2-(CH2)3-SBA-15.

El soporte funcionalizado preparado para la inmovilización del catalizador Mn-salen sintetizado, mantiene la estructura hexagonal ordenada típica de los materiales mesoestructurados tipo SBA-15. En la figura 2 se muestran las isotermas de adsorción de los sólidos puramente silíceo (a) y funcionalizado (b). Se puede observar la disminución en diámetro y volumen de poro como consecuencia de la incorporación de los grupos orgánicos. Como es de esperar, también disminuye el valor de superficie específica (660 y 550 m2/g respectivamente).

# Referencias

[1] Brunel, D. et al. Catálisis Today 73 (2002) 139.

[2] Bigi, F. et al. Chem. Commun. (2002) 716.

[3] Aguado, J. et al. The 6<sup>th</sup> International Symposium on Catalysis Applied to Fine Chemicals (2003). Delft (The Netherlands).

[4] Kruk, M.; Jaroniec, M. Chem. Mater. 12 (2000) 1961.

# INFLUENCIA DE LA MORFOLOGIA DE LOS CATALIZADORES TI/SIO 2 SOBRE LA EFICIENCIA DE LA REACCION DE EPOXIDACIÓN DE ALQUENOS CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

<u>M. C. Capel Sánchez</u>, J. M. Campos-Martín, y J. L. G. Fierro Inst. de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, c/ Marie Curie, s/n, Cantoblanco, 28049 Madrid http://www.icp.csic.es/eac.index.htm

# Introducción

Aunque la bibliografía sobre la epoxidación de alquenos, y en especial los terminales, es abundante, esta tecnología ofrece un elevado interés en la industria petroquímica. Se han propuesto varios métodos diferentes para la epoxidación de olefinas, sin embargo, en los últimos años el mayor interés se ha centrado en el uso del peróxido de hidrógeno como agente oxidante. En estos casos se han utilizado catalizadores zeolíticos que contienen titanio en la red, como TS-1 [1] y Ti- $\beta$  [2], o bien catalizadores con titanio incorporado en sílice mesoporosa [3]. No obstante, se debe reseñar que el catalizador no-zeolítico Ti/SiO<sub>2</sub>, que es el empleado industrialmente en la epoxidación de olefinas con hidroperóxidos orgánicos, puede alcanzar un buen rendimiento a epóxido [4,5] si se procede a su preparación cuidadosa, no siendo necesaria la utilización de materiales mesoestructurados para obtener catalizadores de titanio es de naturaleza tetraédrica [7], por lo que es importante que el método de preparación sea adecuado para obtener un catalizador donde el titanio se encuentre en esta coordinación.

En este trabajo, se ha estudiado la preparación de catalizadores  $Ti/SiO_2$  y su uso en la epoxidación de olefinas con peróxido de hidrógeno y la influencia de las características texturales de los soportes empleados en su comportamiento en reacción.

# Experimental

Los catalizadores se prepararon conforme al procedimiento siguiente: 0.75g de isopropóxido de titanio se mezclaron con el disolvente (150 ml de ciclohexanol). Esta disolución se calentó a 423 K, y bajo agitación se añadieron 5 g de diferentes sílices, la suspensión se mantuvo bajo agitación a 423 K durante 2 h. El sólido se recuperó por filtración y se lavó dos veces con 150 ml de disolvente caliente, se secó a 383 K y se calcinó a 773 K durante 5 h.

El contenido de titanio se determinó por ICP-AES. Las características texturales de las sílices se determinaron mediante isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K. Los espectros IR de los sólidos disueltos en KBr al 10% se obtuvieron con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>. Los espectros DRS UV-Vis de las muestras sin pretratamiento se midieron con un espectrómetro de doble haz y una esfera integradora, empleando BaSO<sub>4</sub> como referencia. Los espectros XPS se registraron en un espectrómetro con un analizador semiesférico. Se utilizó el pico C1s (284.9 eV) como patrón interno. Previamente al análisis las muestras se desgasificaron a 773 K.

Los catalizadores se ensayaron en la reacción de epoxidación de 1-octeno con peróxido de hidrógeno; el procedimiento fue el siguiente: en un matraz de tres bocas se adicionan 0.2 moles de 1-octeno, 11 g de terc-butanol y 1 g de catalizador. La mezcla se calienta a 353 K y se adiciona gota a gota 4 g de una disolución de peróxido de hidrógeno en 1-feniletanol (5 % en peso). El contenido del peróxido de hidrógeno se analiza por iodometría inversa, mientras que los compuestos orgánicos se analizan por cromatografía de gases, utilizando un cromatógrafo de gases con una columna capilar HP-WAX y un detector tipo FID.

# Resultados y discusión

Se prepararon 7 catalizadores utilizando sílices con distintas propiedades texturales. Se observó que las sílices presentaron diferentes valores de superfície específica (175-725 m<sup>2</sup>/g) y volumen de poro (0.4-1.5ml/g). La distribución del tamaño de poro de los soportes, determinada aplicando el modelo BJH a la rama de desorción de la isoterma de nitrógeno a 77 K, indica que las sílices presentan un carácter marcadamente mesoporoso, con una distribución de diámetros de poro entre 10 y 30 nm, observándose un tamaño de poro menor en las sílices G-951 y especialmente en la F-6.

La cantidad de titanio incorporada al catalizador depende de las características de la sílice. Sin embargo, el contenido de titanio por unidad de superficie fue idéntico, lo que pone de manifiesto que en todos los casos la forma de incorporación del titanio a la superficie fue muy similar. Este efecto se puede atribuir al mecanismo de incorporación del titanio que se basa en la adsorción/reacción superficial del precursor del titanio y la sílice. En este proceso intervienen el disolvente, el precursor de titanio y los grupos OH superficiales de la sílice. Únicamente la sílice F-6 presentó una menor incorporación de titanio por unidad de superficie que el resto de los catalizadores. Esta muestra, dado que tiene un tamaño de poro muy bajo puede ofrecer resistencia a la entrada eficaz del isopropóxido de titanio en los poros.

Los espectros de reflectancia difusa de ultravioleta visible de los catalizadores mostraron un único pico entre 200 y 300 nm. En ningún caso se observó la presencia de un pico a 330 nm típico de TiO<sub>2</sub> en forma de anatasa. Un análisis más detallado de los espectros permitió observar diferencias entre los catalizadores preparados con sílices de mayor tamaño de poro. Estas últimas presentaron un pico más estrecho y cercano a 215 nm, típico de titanio aislado en coordinación tetraédrica, frente a los demás catalizadores que presentaron una mayor contribución de un pico con una longitud de onda de 275 nm debido a la presencia de titanio en forma polimérica bidimensional. El análisis de los espectros XPS de los catalizadores reveló información similar. En los catalizadores con mayor tamaño de poro el nivel Ti  $2p_{3/2}$  presentó una única componente con una energía de ligadura de 460.0 eV, típica de titanio en un entorno tetraédrico, mientras que los catalizadores con menor tamaño de poro presentaron un pico a una menor energía de ligadura 458.5 eV, correspondiente a titanio en un entorno octaédrico o titanio polimérico.

Los resultados de reacción mostraron que la selectividad a epóxido se ve afectada por las características de la sílice empleada en la preparación de los catalizadores, no apreciándose ningún efecto sobre la conversión a peróxido de hidrógeno. La combinación de estos resultados y los datos de caracterización apuntan a que existe una cierta correlación entre las propiedades texturales de las sílices y el comportamiento en reacción de los catalizadores, aumentando la selectividad a epóxido al aumentar el volumen de poro.

# Agradecimientos

Se agradece el apoyo financiero de Repsol-YPF para el desarrollo de este trabajo.

- [1] M. Taramasso, G. Perego and B. Notari, US4410501, 1983.
- [2] M. A. Camblor, M. Constantini, A. Corma, L. Gilbert, P. Esteve, A. Martinez y S. Valencia, *Chem. Commun.*, 1339, 1996.
- [3] T. Maschemeyer, F. Rey, G. Sankar y J. M. Thomas, *Nature*, **378**, 159, 1995.
- [4] a) J. M. Campos-Martín y P. de Frutos Escrig, WO9948884, 1999. b) M. C. Capel Sánchez, J. M. Campos-Martin, M. P. de Frutos, A. Padilla Polo y J. L. G. Fierro, Chem. Commun., 2000, 855.
- [5] J. M. Fraile, J. I. García, J. A. Mayoral, y E. Vispe, J. Catal., 189, 40, 2000.
- [6] J. M. Fraile, J. I. García, J. A. Mayoral, E. Vispe, D. R. Brown y M. Naderi, Chem. Commun., 2001, 1510.
- [7] M. G. Clerici, G. Bellussi y U. Romano, J. Catal., 129, 159, 1991.

# EPOXIDACIÓN SELECTIVA DE ESTIRENO: COMPARACIÓN ENTRE FASE GAS Y FASE LÍQUIDA

<sup>a</sup>I. Kirm, <sup>a</sup>F. Medina, <sup>a</sup>X. Rodríguez, <sup>b</sup>Y. Cesteros, <sup>b</sup>P. Salagre, <sup>a</sup>J.E. Sueiras <sup>a</sup>Departamento de Ingeniería Química, <sup>b</sup>Departamento de Química Inorgánica, Universidad Rovira i Virgili, Tarragona (43007)

# Introducción

La oxidación selectiva de olefinas mediante catalizadores heterogéneos, ha adquirido una gran importancia dentro de los procesos de obtención de productos de interés industrial como los epóxidos [1, 2]. Esta reacción puede ser llevada a cabo tanto en fase gas [3] como en fase líquida [1]. Recientemente, la utilización de Hidrotalcitas en fase líquida con peróxido de hidrogeno  $H_2O_2$  y nitrilos, ha recibido una gran atención [4]. El agua oxigenada resulta ser un buen oxidante por varias razones ya que es un producto barato, relativamente inerte y fácil de manipular y además únicamente genera agua como subproducto resultando por ello más interesante que otros oxidantes como peróxidos y perácidos orgánicos [5]. Otra alternativa, que puede ser incluso más interesante que la oxidación con agua oxigenada, es la oxidación con aire. Este proceso permite la obtención industrial de óxido de etileno a partir de etileno, empleando catalizadores de plata. No obstante la obtención de otros epóxidos resulta mas compleja obteniéndose una baja selectividad. No obstante, Zimmerman et al. han empleado también catalizadores de plata para la preparación del óxido de estireno en fase gas [3]. Recientemente, se han estudiado nuevas formulaciones de catalizadores en la epoxidación de estireno a base de silicatos cristalinos que contienen titanio [6] o cobre [7]. En este trabajo, hemos comparado la oxidación selectiva de estireno empleando nuevas formulaciones de catalizadores tanto en fase líquida como en fase gas. Los productos de interés que se esperan obtener son según el siguiente esquema de reacción el fenilacetaldehido y el óxido de estireno.



El objetivo de esta investigación, es comparar las dos vías para la obtención de una alta selectividad en estos productos y una alta conversión en el reactivo, de tal forma que resulte un proceso viable tanto desde un punto de vista económico como medioambiental.

### Parte experimental

En fase líquida, se han probado una serie de catalizadores tipo hidrotalcitas con diferentes relaciones de Mg/Al. La hidrotalcita,  $[Mg_6Al_2(OH)_{16}](CO_3)$ •4H<sub>2</sub>O, pertenece a una clase de compuestos llamados arcillas aniónicas [8] y pueden prepararse con una gran variedad de composiciones químicas. Las hidrotalcitas de este estudio se han preparado según el método de coprecipitación empleando como reactivos Mg(NO\_3)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O(1M) y Al(NO\_3)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O(1M) utilizando como agente precipitante una solución acuosa de NaOH (2M) y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2M) a pH=10 y con una relación Mg/Al entre 2 y 10. El precipitado obtenido se mantiene en agitación durante 18h. Después se filtra, se lava y se seca en la estufa a 110°C. Finalmente se calcina a 723K durante 18h. La reacción de epoxidación se realiza en un reactor tipo batch a temperatura ambiente, utilizando acetona (0,136 mol) (Aldrich), acetonitrilo (0,153 mol) (Aldrich), estireno (4 mmol) (Aldrich), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3ml al 33% en agua) y 0.5 g de catalizador. También se han probado como referencia óxido de magnesio o gamma alúmina.

Para el estudio de la reacción en fase gas, se han sintetizado nuevos catalizadores de plata soportados en MgO y  $\alpha$ -alúmina. Estos catalizadores han sido dopados con distintas cantidades de NaOH. La reacción se ha llevado acabo en un reactor continuo utilizando como oxidante oxígeno/Argón en distintas proporciones. Previamente a la actividad catalítica el catalizador se reduce a 623K durante 3 horas con H<sub>2</sub>.

Todas los materiales usados en este trabajo han sido caracterizados con diferentes técnicas, como son la difracción de rayos X (XRD), la microscopía electrónica (SEM), área BET, TPO y TPD de  $CO_2$ .

### **Resultados y Discusión**

La tabla 1, muestra los resultados obtenidos en fase liquida. La HT 4/1 (con una relación Mg/Al de 4/1) ha mostrado el mejor comportamiento catalítico con una selectividad en óxido de estireno de 99.8% y una conversión de estireno de 88% en un tiempo de una hora. Los resultados catalíticos se han correlacionado con las propiedades básicas (número de centros y fortaleza de éstos) de los distintos catalizadores empleados. Durante la reacción se ha observado la reconstrucción parcial de la fase hidrotalcita debido a la presencia de agua en el medio de reacción.

#### TABLA 1: Actividad catalítica de las Hidrotalcitas con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la epoxidación del estireno.

| Catalizador        | Tiempo de    | Conversión | Selectividad |  |  |
|--------------------|--------------|------------|--------------|--|--|
|                    | reacción (h) | (%)        | (%)          |  |  |
| HT 2/1             | 23           | 46         | 99.8         |  |  |
| HT 3/1             | 6            | 81         | 99.7         |  |  |
| HT 4/1             | 1            | 88         | 99.8         |  |  |
| HT 6/1             | 2            | 80         | 95.9         |  |  |
| HT 10/1            | 4            | 83         | 96,1         |  |  |
| MgO                | 9            | 65         | 95.7         |  |  |
| $\gamma - Al_2O_3$ | 24           | 0          | 0            |  |  |
| Sin                |              |            |              |  |  |
| catalizador        | 24           | 0          | 0            |  |  |

En fase gas, la actividad y selectividad de los catalizadores de plata varía según el soporte, el porcentaje de NaOH añadida, de la temperatura de reacción y del tiempo de residencia en el reactor y de la concentración de oxígeno de la mezcla de gases de reacción. y del tipo y el flujo del gas de alimentación. Los resultados obtenidos, indican que con el catalizador  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ 17%Ag/ 4.3%NaOH a 598K con una mezcla de oxigeno y argón, se obtienen los dos productos, el óxido de estireno y fenilacetaldehido con selectividades del 75% y

20% respectivamente, siendo la conversión de estireno del 41%. Cuando el soporte es básico, como el caso de la MgO, el producto mayoritario es el fenilacetaldehido. Con un catalizador de composición MgO/ 40%Ag/ 10%NaOH, se obtiene una selectividad de fenilacetaldehido de 80% y un 5 % de óxido de estireno, con una conversión de estireno del 62.5% a una temperatura de 498K. Es importante destacar la elevada actividad de estos catalizadores de plata en magnesia respecto a los soportados en  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, siendo activos a temperaturas más bajas (del orden de 373K) respecto a estos últimos. Estas diferencias pueden ser explicadas mediante TPD de oxígeno.

### Agradecimiento

Ministerio Ciencia y Tecnología (REN2002-04464-CO2-01) y Destilaciones Bordas S.A.

# Bibliografía

1- Kazuya Yamaguchi, et al. J. Org. Chem. 1999, 64, 2966-2968.

2- Hölderich, W.; Hesse, M.; Näumann, F, AngeW. Chem., Int, Ed, Engl, 1988, 27, 266.

- 3-Stanley D. Zimmerman et al. US. 2,992,238.
- 4-Cativiela, C.; Figueras, F.; Fraile, J. M.; Tetrahedron lett. 1995, 36, 4125.
- 5- Q. Zhang,; Y.Wang,; S.Itsuki,; T. Shishido,; J. M. Cat. A: Chemical 188 (2002) 189-200.
- 6- Gang Li,; XiangshenG Wang,; Haisheng Yan,; App. Cat. A: General 236(2000) 1-7.
- 7- Jiqing Lu,; Mengfei Luo,; Hao Lei,; J. Catal. 211, 552-555 (2002).
- 8-. S. Miyata, Clays and Clay Minerals 23, 369 (1975).

Elena López Martínez, Salvador Ordóñez García, Fernando V. Díez Sanz Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, Universidad de Oviedo, Julián Clavería, s/n, 33006, Oviedo. Tel. + 34 98 5 10 34 37, Fax. + 34 98 5 10 34 34 e-mail: salorga@correo.uniovi.es

# Resumen

En el presente trabajo se ha estudiado la hidrodecloración de tetracloroetileno en una matriz orgánica sobre un catalizador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en presencia de tiofeno y quinoleína. Los experimentos se han llevado a cabo en un reactor de lecho fijo operando a 250°C y 5 bar. Los resultados obtenidos indican que tanto el tiofeno como la quinoleína tienen una gran influencia sobre la reacción, actuando el tiofeno como inhibidor reversible, y la quinoleína como veneno irreversible para el catalizador.

# Introducción y Metodología Experimental

Los compuestos organoclorados son contaminantes muy peligrosos, tanto por su toxicidad directa como por su implicación en problemas medioambientales. Entre las técnicas disponibles para su destrucción (1,2), la hidrodecloración catalítica presenta muchas ventajas sobre la oxidación térmica o catalítica. Aunque, en general, los catalizadores más estudiados para la hidrodecloración son los de hidrotratamiento, en trabajos previos de nuestro grupo se ha demostrado la eficacia de los catalizadores de metal precioso, siendo el Pd el metal más activo (3, 4). Sin embargo, uno de los problemas que surgen al emplear estos catalizadores es su posible envenenamiento por otros compuestos de naturaleza sulfurada y nitrogenada que puedan estar presentes en matrices complejas (5).

Los experimentos se han realizado en un reactor continuo de lecho fijo con temperatura controlada por un controlador PID. Al reactor se alimenta un 10 % en peso de tetracloroetileno disuelto en tolueno, añadiendo un 0,5 % en peso de tiofeno o quinoleína. Se ha operado a 250°C y 5 bar, con unos tiempos espaciales 1,8 para el tetracloroetileno, 18,4 para el tiofeno y 28,3 para la quinoleína (min·g de catalizador/mmol), empleando una cantidad de hidrógeno 50 veces superior a la necesaria estequiométricamente para hidrogenar todos los compuestos con heteroátomos. La masa de catalizador (0,5 % Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Engelhard) empleada ha sido 0,5 g. El análisis de las muestras se ha llevado a cabo en un cromatógrafo de gases equipado con un detector FID.

# **Resultados y Discusión**

Para determinar la naturaleza del efecto de los compuestos con N y S sobre la reacción de hidrodecloración de tetracloroetileno se han realizado experimentos en los que alternativamente se alimentó disolución de tetracloroetileno con el compuesto a estudiar, y solo disolución de tetracloroetileno.

Se ha comprobado que tanto el tiofeno como la quinoleína afectan significativamente a la conversión de tetracloroetileno y a la selectividad de la reacción. En el caso del tratamiento con tiofeno, la conversión del tetracloroetileno disminuye, mientras que la selectividad hacia la formación de tricloroetileno aumenta en un 27%. El catalizador recupera inmediatamente su comportamiento inicial tras la eliminación del tiofeno (Fig. 1). En el caso de la hidrodecloración en presencia de quinoleína, se observa un comportamiento distinto: la conversión del tetracloroetileno decae bruscamente hasta hacerse nula al cabo de 25 horas de reacción, y la eliminación de la quinoleína de la alimentación no permite recuperar el rendimiento inicial (Fig. 2). La presencia de la quinoleína no altera los valores de selectividad hacia la formación de tricloroetileno, que se mantienen prácticamente nulos.



**Figura 1.** Evolución de la conversión del tetracloroetileno con el tiempo de reacción considerando la influencia del tiofeno (50-100h).

**Figura 2.** Evolución de la conversión del tetracloroetileno con el tiempo de reacción considerando el efecto de la quinoleína (20-50h).

Este efecto de la quinoleína se puede explicar teniendo en cuenta que durante el hidrotratamiento de este compuesto se forman intermedios de gran basicidad (tales como la decahidroquinoleína) que se adsorben fuertemente sobre la superficie ácida del catalizador, reduciendo el número de centros activos disponibles para la hidrodecloración de tetracloroetileno (6).

- (1) Kalnes, T. N., James, R. B. (1998) Environ. Prog., 7, 185-191.
- (2) Supranat, N., Nunno, T., Kravett, M., Breton, M. (1998), Noyes Data Corp. Park Ridge, NJ.
- (3) Ordóñez, S., Díez, F. V., Sastre, H. (2000), Appl. Catal. B, 25, 49-58
- (4) Ordóñez, S., Díez, F. V., Sastre, H. (2001), Therm. Acta, 379, 25-35
- (5) Ordóñez, S., Díez, F. V., Sastre, H. (1999) Residuos, 51, 28-32.
- (6) Gioia, F., Murena, F. (1998) J. Hazard. Mat., 57, 177-192.

## MODIFICACIÓN DE LAS PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> POR EFECTO DEL TIOFENO

Adolfo Arcoya, Xosé L. Seoane y Luisa M<sup>a</sup> Gómez-Sainero Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Cantoblanco. 28049 Madrid

## Introducción

Es conocida la elevada actividad de los catalizadores metálicos en la hidrogenación de hidrocarburos aromáticos y su extraordinaria sensibilidad a los compuesto de azufre orgánico. Aunque la bibliografía sobre el tema es abundante en el caso del benœno, los trabajos dedicados a la hidrogenación de otros aromáticos más pesados son escasos y lo son, más aún, aquellos en los que analizan el efecto del azufre sobre los catalizadores [1]. En este trabajo se estudia la hidrogenación de *o*-xileno a dimetilciclohexano (DMCH) con sendos catalizadores de Pd y Ru soportados sobre alumina, y su desactivación por tiofeno. Como la selectividad a los isómeros *c*-DMCH y *t*-DMCH está relacionada con el estado electrónico del metal, se ha utilizado la propia reacción de hidrogenación de *o*-xileno como técnica de caracterización, para seguir la evolución del estado químico del metal durante la desactivación del catalizador.

# Experimental

Dos catalizadores, CPd y CRu, conteniendo 2% de Pd y Ru, respectivamente, soportados sobre γ-alúmina (Condea, Puralox SCF, tamaño de partícula, 0,5-0,8 mm), fueron preparados por impregnación a humedad incipiente a partir de soluciones acuosas de los correspondientes cloruros. Después de secar a 393 K, los precursores se calcinaron a 573 K y posteriormente se redujeron en corriente de hidrógeno a 573 K durante 3 h. La dispersión metálica se midió por titulación H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> y el estado electrónico de los metales se determinó por FTIR, usando CO como molécula sonda.

La actividad de los catalizadores en la hidrogenación de *o*-xileno y su desactivación por tiofeno se estudiaron en un reactor de lecho fijo conteniendo 1,5 g de catalizador, a 5 x  $10^5$  Pa y 373 K, con una relación molar H<sub>2</sub>/*o*-xileno = 30 y una velocidad espacial de 77,6 h<sup>-1</sup>. El reactor se calentó en corriente de H<sub>2</sub> hasta la temperatura de reacción, instante en el cual se inició el bombeo del aromático líquido. El efecto del tiofeno se analizó con cargas conteniendo 20, 50 y 100 ppm. El efluente del reactor se condensó a 273 K y de él se tomaron muestras, periódicamente, hasta que la actividad catalítica cayó al 20% de la inicial. El producto se analizó por Cromatografia de gases.

# Resultados y discusión

El espectro CO/FTIR del CPd muestra la presencia de especies Pd<sup>+</sup> (bandas a 2115 y 2135 cm<sup>-1</sup>) junto con Pd<sup>0</sup> (2099 cm<sup>-1</sup>) [2]. En CRu, en cambio, una sola banda, registrada a 2025 cm<sup>-1</sup>, revela que Ru<sup>0</sup> es prácticamente la única especie de rutenio existente. En la reacción, el CRu (TOF= 51 x10<sup>-3</sup> mol/atom) es más activo que CPd (TOF= 4,9x10<sup>-3</sup> mol/atom) y su selectividad a *c*-DMCH es también superior (98% frente a 42%). Si el *t*-DMCH se forma siguiendo un mecanismo basado en el modelo "roll over", como se ha propuesto [3], su formación preferencial sobre el CPd indicaría que el *o*-xileno se adsorbe más fuertemente sobre el paladio que sobre el rutenio.

En la Tabla 1 se dan las relaciones entre las selectividades a los isómeros cis- y trans-DMCH  $(S_t/S_c)$  que se obtienen en ausencia y en presencia de 20, 50 y 100 ppm de tiofeno, estos últimos para distintos grados de desactivación  $(1-a/a_0)$ . Los resultados muestran que al principio de la reacción  $(1-a/a_0)$  la relación  $S_t/S_c$  aumenta con la concentración de tiofeno. Como en estas condiciones la superficie metálica está prácticamente limpia, el aumento de  $S_t/S_c$  debe atribuirse a los cambios de basicidad del medio reaccionante producidos por la adición de tiofeno. El tiofeno, por su carácter básico, se adsorbe sobre los metales en competición con el xileno. Además, como el potencial de ionización del *o*-xileno (8,6 eV) es menor que el del tiofeno (10 eV), es de esperar que el aromático se fije, preferentemente, sobre las especies metálicas más electrofilicas, es decir, sobre Pd<sup>+</sup> o Ru<sup>+</sup>, en tanto que

el tiofeno lo haga sobre las menos electroaceptoras ( $Pd^0$  ó  $Ru^0$ ), las cuales irán siendo progresivamente desactivadas. Por otra parte, considerando el mecanismo "roll over" y teniendo en cuenta que la interacción xileno–Me<sup>+</sup> es más fuerte que la xileno–Me<sup>0</sup>, es razonable que la relación  $S_{t}/S_{c}$  aumente con la concentración de tiofeno en la alimentación. El efecto es poco perceptible en el catalizador CRu debido a que el Ru<sup>+</sup> en este catalizador, es prácticamente inexistente.

| Catalizador   |      | Cl   | Pd   | CRu  |      |      |      |      |  |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|--|
| $1-a/a_0$     | 0    | 0,25 | 0,50 | 0,75 | 0    | 0,25 | 0,50 | 0,75 |  |
| $S_t/S_c^{a}$ | 1,32 | -    | -    | -    | 0,01 | -    | -    | -    |  |
| $S_t/S_c^{b}$ | 1,50 | 1,30 | 1,17 | -    | 0,02 | -    | -    | 0,1  |  |
| $S_t/S_c^{c}$ | 2,70 | 2,50 | 2,20 | 2,00 | 0,04 | -    | 0,3  | 0,2  |  |
| $S_t/S_c^{d}$ | 3,00 | 2,80 | 2,30 | 2,00 | 0,05 | -    | -    | 0,2  |  |

| Tabla 1. | . Efe | cto d | e la | concen | traciói | ı de | tiofeno | y | del grado | de | desactivación | sobre | la relaciór | $S_t/S_c$ |
|----------|-------|-------|------|--------|---------|------|---------|---|-----------|----|---------------|-------|-------------|-----------|
|----------|-------|-------|------|--------|---------|------|---------|---|-----------|----|---------------|-------|-------------|-----------|

*I-a/a*<sub>0</sub>, grado de desativación; *S<sub>t</sub>*, selectividad a *t*-DMCH; *S<sub>c</sub>*, selectividad a *c*-DMCH; <sup>a</sup>alimentación sin tiofeno; alimentación con: <sup>b</sup>20 ppm de tiofeno; <sup>c</sup>50 ppm de tiofeno y <sup>d</sup>100 ppm de tiofeno.

Con el catalizador CPd los valores de  $S_t/S_c$  que se obtienen para diferentes concentraciones de tiofeno disminuy en claramente al aumentar el grado de desactivación, en tanto que con CRu la disminución es poco perceptible. Como la composición de la alimentación líquida permanece constante en el transcurso del experimento, los cambios en la relación  $S_t/S_c$  hay que atribuirlos, pues, a modificaciones electrónicas en la superficie metálica producidas por el tiofeno. La disminución de la relación  $S_t/S_c$  con el avance de la desactivación es indicativa de una pérdida paralela del carácter electrodeficiente de las especies activas remanentes en el catalizador. Es posible que el tiofeno, que inicialmente actúa como un electroaceptor frente al Me<sup>0</sup>, se vaya haciendo electrodonador a medida que éstas se envenenan y las especies metálicas remanentes van siendo cada vez más electrodeficientes. De esta forma el balance electrónico global en el proceso de desactivación por tiofeno resulta ser una parcial transferencia de carga de éste al metal.

### Agradecimientos

Los autores agradecen a la CICYT (MAT1999-0812) la ayuda financiera recibida.

- [1] L. A. Stanislaus and B. H. Cooper, Catal. Rev. Sci. Eng. 36 (1994) 75.
- [2] W. Juszkyk, Z. Karpinski, I. Ratajczykowa and W. M. H. Sachtler, J. Catal. 120 (1989) 68.
- [3] Y. Inoue, J. M. Hermann, H. Schmidt, R. L. Burwell, J. B. Butt and J. B. Cohen, J. Catal. 53 (1978) 401.

<sup>a</sup>R. J. Chimentao, <sup>a</sup>F. Medina, <sup>a</sup>X. Rodríguez, <sup>b</sup>Y. Cesteros, <sup>b</sup>P. Salagre, <sup>a</sup>J.E. Sueiras <sup>a</sup>Departamento de Ingeniería Química, <sup>b</sup>Departamento de Química Inorgánica. <sup>a</sup>Universidad Rovira i Virgili, Avda. Països Catalans 26, 430007 Tarragona ESPAÑA.

El empleo de surfactantes no iónicos ha sido de gran interés recientemente en la síntesis de materiales mesoporosos [1]. Este tipo de síntesis ha sido empleada para la preparación de sílica mesoporosa (HMS, SBA-15) y aluminosilicatos cristalinos (MCM). Recientemente este tipo de síntesis se está aplicando a la preparación de nuevos óxidos metálicos con finalidades catalíticas. Entre los óxidos metálicos que pueden presentar un gran interés en reacciones de oxidación se encuentra el óxido de cerio. El óxido de cerio es ampliamente usado como un soporte en varias aplicaciones industriales catalíticas y como un promotor en catalizadores llamados de tres vías para la eliminación de gases tóxicos de automóviles [2-3]. La ceria es utilizada en estas reacciones ya que presenta una importante capacidad redox que le permite modificar fácilmente su estado de oxidación pasando de  $CeO_2$  a  $CeO_{2-x}$  Esta capacidad de modificación de su estado de oxidación y consecuentemente de sus propiedades catalíticas pueden ser alteradas modificando su superficie activa, su textura y morfología, así como mediante el dopaje con otros óxidos metálicos [4-6]. Varias estrategias han sido propuestas para la obtención de óxido de cerio con un aumento en sus propiedades texturales como pueden ser introducirla en diferentes tipos de soportes como  $Al_2O_3$ , MgCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> [7] o bien el desarrollo de nuevas metodologías de preparación tales como precipitación homogénea y micro emulsión [8], descomposición térmica de carbonatos [9] y métodos electroquímicos [10].

El obietivo de este trabajo consiste en estudiar una nueva ruta sintética utilizandocomosurfactante no iónico el copolímero Pluronic F127 (EO<sub>106</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>106</sub>) a través de una etapa directa de calcinación [11]. En una síntesis típica se disuelven 0,02 moles de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (99,99% Aldrich) en 2 g de etanol. Posteriormente se añade 0,2g de Pluronic F127 (Basf Corp.) y se agita durante 12 horas obteniéndose una solución incolora. Esta solución incolora se somete a una calcinación directa a 673 K durante 4 horas. Al final de la calcinación se obtiene un sólido de color amarillo formado por óxido de cerio. De una forma similar también se han preparado óxidos de cerio dopados con plata y/o cobre, y incluso diferentes materiales que contienen ceria, plata y un metal alcalino térreo en diferentes proporciones.

Las muestras fueron caracterizadas por difracción de rayos X, área BET y microscopia electrónica (SEM, TEM). La presencia de picos con bajos ángulos de difracción indican la existencia de un cierto grado de estructura mesoporosa cristalina en dichos materiales. Este hecho fue confirmado mediante la microscopia electrónica de transmisión. Las fases detectadas por XRD son la de los óxidos correspondientes. No obstante se observa un ligero desplazamiento de los picos de difracción de la ceria debidos probablemente a la incorporación de óxido de los metales dopantes en su estructura cristalina. Referente a las áreas BET estas están comprendidas entre 20 y 100 m<sup>2</sup>/g. Como tendencia general se puede indicar que al aumentar la cantidad de Pluronic aumenta el área BET. La adición de cobre no modifica sustancialmente el área BET del material, no obstante la adición de plata produce una mayor sinterización del material obteniéndose los valores más bajos de área BET, esto puede ser debido a un menor punto de fusión de la plata.

El comportamiento catalítico fue investigado con catalizadores conteniendo plata en la reacción de oxidación del estireno. Las pruebas catalíticas fueron realizadas en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica y las temperaturas de reacción empleadas están situadas dentro del rango de 473-623 K. El estireno fue introducido en el reactor con una bomba de HPLC y el agente oxidante empleado ha sido un flujo del aire o bien una mezcla de oxígeno mas un inerte (N2, Ar). No se ha observado reacción a temperaturas inferiores a 473K, para todos los diferentes materiales sintetizados en el laboratorio. Así mismo se ha observado, que cuando el óxido de cerio es mayoritario dentro de la

P-010

composición del material se favorecen las reacciones de combustión total. Por este motivo se han preparado nuevos materiales utilizando la misma ruta sintética pero añadiendo un elemento alcalino térreo. Así para el material con una composicíon del 40% Ag, 57% Ca y 3% Ce [12], se ha observado que se favorece la oxidación selectiva de estireno, obteniéndose principalmente fenilacetaldeído y óxido de estireno.

Estos experimentos demuestran que con este protocolo se pueden sintetizar diferentes óxidos de cerio dopados y sin dopar con elevadas áreas que pueden ser de interés en aplicaciones catalíticas en reacciones de oxidación totales o selectivas. Con este método de síntesis es posible obtener también una distribución uniforme de los materiales (ver Fig.1) confirmada con análisis por dispersión de energías de rayos X (EDS). Esta interacción íntima entre los óxidos puede tener efectos sinérgicos que pueden ser de gran importancia en catálisis.



1µm

Figura 1 - Imagen de SEM del catalizador Ag/CeO2

### Agradecimientos

Ministerio Ciencia y Tecnología (REN2002-04464-CO2-01) y Destilaciones Bordas S.A.

# Referencias

- [1] Tanev, T. P., Pinnavaia, J. T., Science 267, 865 (1995).
- [2] Trovarelli, A., Catal. Rev. Sci Eng. 35, 439 (1996).

[3] Fally, F., Perrichon, H., Kaspar, J., Blanco, G., Pintado, J. M., Bernal, S, Colon, G., Daturi, M, Lavalley, J. C., *Catal. Today* 59, 373, (2000).

[4] Abi-aad, Bechera, E., Gimblot, R., Aboukais, A., Chem. Mater. 5, 793 (1993).

[5] Terrible, D., Trovarelli, A., Llorca, J., de Leitenburg y Dolcetti, G., J. Catal. 198, 299 (1998).

[6] Terrible, D., Llorca, J., Boaro, M., Leitenburg C., Dolcetti, G. Y Trovarelli, A., Chem. Commun., 1897, (1998).

[7] Martinez, A., A., Fernadez, G. M., Ballesteros, V., Salamanca, L. N., Contesa. J. C., Soria, J., Langmuir 15, 4796, (1999).

[8] Pijolat, M., Viricelle, J. P., Soutelle M., Stud. Surf. Sci. Catal. 91, 885 (1995).

- [9] Zhou, Y., Phillips, R. J., Switzer, J. A., J. Amer. Ceram. Soc. 78, 981 (1995).
- [10] Zhao, D., Sun. J., Li. Q., Stucky G. D., Chem. Mater. 12, 275 (2000).
- [11] Lundberg, M., Skarman, B., Cesar, F., Reine, L. W., Microporous Mesoporous Mater. 54, 97 (2002).
- [12] Mul, G., Asaro, M.F., Hirschon, A. S., Wilson, R. B., US Patent 6,392,066, (2002)

A. E. Palomares<sup>1</sup>, J.G. Prato, F.E. Imbert, A. Corma Instituto de Tecnología Química. Universidad Politécnica de Valencia. Camino de Vera s.n. 46022 - Valencia (España). Tel. 34963879632, fax 963877809 <sup>1</sup>Departamento de Ingeniería Química y Nuclear. Universidad Politécnica de Valencia. Camino de Vera s/n. 46022-Valencia (España).

# Introducción

Uno de los principales problemas en el ámbito de la catálisis medioambiental es la eliminación de los óxidos de nitrógeno (NO<sub>X</sub>), los cuales son emitidos principalmente en los gases de escape de los automóviles. El empleo de los catalizadores de tres vías (TWC) es el principal sistema comercial para controlar estas emisiones [1, 3], pero la actividad de estos catalizadores disminuye al aplicarse a los nuevos motores "lean burn", que trabajan con un exceso de oxígeno sobre la relación estequiométrica aire/combustible. Es por ello que en los últimos años las investigaciones sobre la reducción catalítica selectiva de NO<sub>X</sub> han estado dirigidas hacia el estudio del mecanismo de esta reacción y al desarrollo de catalizadores que sean resistentes a la presencia de O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y SO<sub>2</sub> [2 - 6]. Una de las hipótesis sobre el mecanismo de la reacción, se basa en el concepto que el NO emitido se oxida primero a NO<sub>2</sub>, y luego el dióxido de nitrógeno formado se reduce con el hidrocarburo a N<sub>2</sub>, reacción que compite con la oxidación del hidrocarburo. En base a esta teoría, se han desarrollado catalizadores bifuncionales, que presentan centros activos reductores y oxidantes [3, 6]. En este trabajo se estudia la actividad de catalizadores bimetálicos, basados en zeolitas beta conteniendo estaño y otro metal (Mn y Cu), para la reducción catalítica selectiva de NO. Asimismo se estudia la influencia del método de preparación en la actividad de estos catalizadores.

# Experimental

<u>Preparación del catalizador</u>: En la preparación de los catalizadores se emplearon zeolitas beta con estaño en la estructura (Sn-BEA) sintetizadas en nuestro laboratorio y zeolitas comerciales (HBEA) suministradas por PQ Zeolites B.V. Algunos de estos materiales fueron intercambiados con cobre y estaño, mientras que otros fueron mezclados físicamente con SnO<sub>2</sub> y Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

<u>Pruebas de reducción</u>: Las medidas de actividad se realizaron en un reactor de cuarzo de lecho fijo. Se utilizó 1g de catalizador, con un tamaño de partícula entre 0,25 y 0,42 mm, este catalizador fue activado calentándolo hasta 450°C en flujo de nitrógeno durante 6 horas. Después de esto, se fijó la temperatura de reacción deseada y el caudal de la mezcla de alimentación (650 ml/min). Esta mezcla estaba compuesta por 700 ppm de NO, 380 ppm de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, cantidades variables de oxígeno y nitrógeno como gas de balance. Los NO<sub>X</sub> presentes en la línea de salida del reactor se analizaron continuamente mediante un detector de quimiluminiscencia (Rosemount Inc.).

# Resultados

Se ha comprobado que a 450°C y en presencia de agua, la actividad de todos los catalizadores Mn-Sn preparados aumenta con el incremento de la concentración de oxígeno en la mezcla de reacción (Figura 1). La mayor actividad se obtiene cuando se produce una mezcla física de la zeolita beta con los óxido de estaño y manganeso. Por el contrario, cuando el estaño está en la estructura de la zeolita se obtienen las menores conversiones, esto sugiere una posible diferencia de estabilidad entre estos catalizadores. Al cambiar el manganeso por cobre como segundo metal, se obtiene un
comportamiento completamente distinto en la actividad del catalizador, que puede estar relacionado con un cambio en el mecanismo de la reacción. En este caso, se obtiene el máximo de actividad a bajas concentraciones de oxígeno, con una conversión próxima al 70%, pero el aumento de la cantidad de oxígeno produce una importante disminución de la actividad del catalizador, siendo la conversión obtenida en estas condiciones menor que la obtenida con los catalizadores Mn-Sn.



**Figura 1.** Influencia de la concentración de oxígeno en la Reducción Catalítica Selectiva de NO<sub>X</sub> con propano. 2,5% H<sub>2</sub>O, T = 450°C, 700 p.p.m. NO, 380 p.p.m. C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, N<sub>2</sub> como gas balance. (**I**) Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Sn-BEA, (**O**) Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SnO<sub>2</sub> + Sn-BEA, (**A**) Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SnO<sub>2</sub> + HBEA, (**A**) Cu-Sn-BEA.

Estos resultados indican claramente que la actividad de los catalizadores está fuertemente influenciada, no sólo por el tipo de metal si no también por la forma en que el metal ha sido incorporado al catalizador.

#### Bibliografía

[1] R. J. Ferrauto, R. M. Heck, Catal. Today 51 (1999) 351.

- [2] A. Fritz, V. Pitchon, Appl. Catal. B 13 (1997) 1.
- [3] M. Iwamoto, Stud. Surf. Sci. Catal. 130A (2000) 23.
- [4] A.E. Palomares, J.G. Prato, A. Corma, Catal. Today 75 (2002) 367.
- [5] S.A. Gómez, A. Campero, A. Martínez-Hernández, G.A. Fuentes, Appl. Catal. A 197 (2000), 157.
- [6] M. Misono, CATTECH 2 (1998) 183.

P-011

# CATALIZADORES BIMETÁLICOS PARA LA ELIMINACIÓN CONJUNTA DE NO<sub>x</sub> Y CARBONILLA PROCEDENTE DE MOTORES DIESEL

Najlae Nejar, María José Illán Gómez y Concepción Salinas Martínez de Lecea Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Alicante Ap. Correos 99. 03080 - Alicante (España)

### Introducción

La contaminación generada por los óxidos de nitrógeno ( $NO_x$ ) es uno de los problemas medioambientales que más atención está recibiendo en las últimas décadas. La principal fuente de emisión de  $NO_x$  son los vehículos a motor. Para los motores a gasolina, los catalizadores de tres vías son capaces de eliminar eficazmente tanto  $NO_x$  como CO e hidrocarburos. El problema actual se centra en el diseño de sistemas que sean capaces de disminuir los niveles de  $NO_x$  y carbonilla emitidos por motores Diesel.

El objetivo de este trabajo es analizar la posibilidad de eliminar estos dos contaminantes de forma conjunta, es decir, llevar a cabo la reducción de  $NO_x$  con carbonilla. Para que el proceso sea efectivo en el rango de temperaturas de los gases emitidos por motores Diesel (150-450°C), se requiere el uso de catalizadores. Para este estudio, se han utilizado catalizadores bimetálicos (KCo y KCu) que han demostrado ser efectivos en la reducción de  $NO_x$  con carbones activos [1,2].

## Experimental

Para el estudio de la reacción, se han preparado dos series de catalizadores: i) catalizadores "heterogéneos", es decir, soportados en alúmina y ii) catalizadores "intrínsecos" en los que los metales se han introducido directamente en la carbonilla para simular la incorporación de metales, procedentes de aditivos del combustible diesel, a la carbonilla. Como carbonilla modelo, se ha utilizado, un carbonizado procedente de un carbón bituminoso alto en volátiles (C). Los metales se han introducido, en la alúmina o en la carbonilla, mediante impregnación sucesiva en exceso de volumen y utilizando el nitrato metálico como precursor. Para cada combinación metálica, KCo y KCu, se han preparado dos catalizadores con diferente contenido en metales. La reacción se ha llevado a cabo, utilizando una mezcla de gases que contiene 600 ppm de NO, 5%  $O_2$  en helio (100 ml/min), en un sistema experimental compuesto por un microrreactor de cuarzo (0.5 g de muestra) acoplado a un cromatógrafo de gases y un analizador de óxidos de nitrógeno por quimiluminiscencia. Se han realizado dos tipos de experimentos: i) Reacción a temperatura programada (RTP) hasta 500°C y ii) Reacciones isotermas durante 4 horas. Para los catalizadores soportados en alúmina, la carbonilla (0.25 g.) se ha mezclado físicamente con espátula con el catalizador (0.25g).

## **Resultados y Discusión**

En la Figura 1 se muestran, como ejemplo, las curvas de reducción de  $NO_x$  y de evolución de  $CO_2$  en función de la temperatura obtenidas durante los experimentos de RTP para la serie de catalizadores directamente incorporados a la carbonilla. En las curvas de reducción de  $NO_x$  se distinguen dos zonas diferentes. A baja temperatura (T<200°C aproximadamente), se produce la adsorción de los óxidos de nitrógeno y no se observa emisión de productos de reacción. A temperaturas superiores a 200°C, el porcentaje de  $NO_x$  reducido aumenta con la temperatura acompañado por la emisión de  $N_2$  y  $CO_2$  (ver Figura 1b) lo que indica que se está llevando a cabo la reducción de  $NO_x$ 

con carbonilla. En este rango de temperatura se observa que la combinación KCo es la más activa consiguiendo la reducción completa a una temperatura próxima a 250°C. A temperaturas superiores (T>350°C), la actividad de los catalizadores para la reducción de NO<sub>x</sub> disminuye aunque, como se observa en la Figura 1b, se mantiene el consumo de carbonilla por combustión directa con el oxígeno. De acuerdo con estos resultados, se ha seleccionado 350°C como la temperatura a la que se van a llevar a cabo las reacciones isotermas.



Figura 1. Curvas de RTP para los catalizadores directamente incorporados a la carbonilla.

Los resultados del estudio de la actividad de las dos series de catalizadores durante la reacción a 350°C se presentan en la Tabla 1.

| reacción a 350°C                    |                    |          |                      |  |  |  |  |
|-------------------------------------|--------------------|----------|----------------------|--|--|--|--|
| Muestra                             | % <sup>1</sup> K/M | $\% C^2$ | %NO <sub>x</sub> red |  |  |  |  |
| $Al_2O_3$                           |                    | 16       | 22                   |  |  |  |  |
| KCu1/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5/3                | 23       | 32                   |  |  |  |  |
| KCu2/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 7/4                | 23       | 42                   |  |  |  |  |
| KCo1/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4/2                | 28       | 42                   |  |  |  |  |
| KCo2/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5/5                | 26       | 54                   |  |  |  |  |
|                                     |                    |          |                      |  |  |  |  |
| С                                   |                    | 21       | 47                   |  |  |  |  |
| KCu1/C                              | 5/2                | 47       | 83                   |  |  |  |  |
| KCu2/C                              | 10/3               | 41       | 91                   |  |  |  |  |
| KCo1/C                              | 4/3                | 53       | 98                   |  |  |  |  |
| KCo2/C                              | 8/5                | 34       | 100                  |  |  |  |  |

 Tabla 1. Actividad durante la

<sup>1</sup>% en peso de los metales.

 $^{2}$ % de carbonilla consumida calculada en base al CO<sub>2</sub> emitido durante la reacción.

Los datos de la tabla confirman la información aportada por las curvas de RTP, es decir, la combinación KCo es la más activa. El aumento del contenido en metales aumenta la capacidad para la reducción de NO<sub>x</sub> pero no el consumo de carbonilla. La actividad mostrada por catalizadores directamente los incorporados a la carbonilla es notablemente superior a la de los catalizadores soportados en alúmina lo que revela la importancia del contacto catalizador-carbonilla en la efectividad del proceso.

Nótese que con la muestra KCo1/C se consigue la reducción prácticamente completa de NO<sub>x</sub> con un consumo de carbonilla superior al 50%, por lo que esta combinación metálica parece ser una alternativa interesante a desarrollar para conseguir la eliminación conjunta de NO<sub>x</sub> y carbonilla en motores Diesel.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen al MCYT (PPQ2002-01025) la subvención del trabajo.

#### Bibliografía

1. M.J. Illán-Gómez, S. Brandán, A. Linares-Solano and C. Salinas, Applied Catalysis B: Environmental, 25, 11 (2000)

2. M.J. Illán-Gómez, S. Brandán, A. Linares-Solano and C. Salinas; Fuel, 80, 2001 (2001).

## J.M. Campelo, R.M. León, D. Luna, J.M. Marinas y A.A. Romero.<sup>\*</sup> Dpto. Química Orgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Campus Universitario de Rabanales, Edificio Marie Curie (C-3) 14014 Córdoba, España.

El número de procesos catalizados en medio básico (ya sea en reacciones en fase líquida o en fase gaseosa) con respecto a los procesos catalizados en medio ácido es bastante limitado. Además, la mayoría de los procesos catalizados en medio básico se llevan a cabo en sistemas homogéneos en fase líquida. No obstante, son bien conocidas las ventajas de la utilización de catalizadores sólidos (no son corrosivos, son benignos para el medio ambiente, reutilizables, etc.). Por tanto, el desplazamiento de los catalizadores homogéneos por heterogéneos es cada vez más importante para la industria química (1).

En este contexto, esta comunicación describe la síntesis, caracterización y actividad catalítica, en la conversión del 2-metil-3-butín-2-ol, de materiales mesoporosos básicos Cs<sub>2</sub>O/Si-MCM-41.

Los sólidos básicos  $Cs_2O/Si-MCM-41$  se han sintetizado por el procedimiento de impregnación hasta humedad incipiente. Como soportes se han utilizado silicatos con estructura MCM-41 y, como fuentes de cesio, el acetato y el hidróxido. Los materiales así obtenidos, se denominan 5-AcCs (soporte Si-MCM-41; 5% en peso de óxido de cesio, utilizando como fuente de cesio el acetato), 10-CsAc (10% en peso de óxido de cesio), 5-CsOH (como fuente de cesio el hidróxido) y 10-CsOH.

La caracterización estructural se ha realizado mediante las técnicas de Difracción de Rayos-X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microanálisis de Energía Dispersiva de Rayos-X (EDX), Espectroscopia Infrarroja de Reflexión Difusa (DRIFT) y Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN). Asimismo, las propiedades texturales se han determinado a partir de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno (Tabla 1).

| Motorial  | d <sub>100</sub> | a <sub>o</sub> <sup>a</sup> | A <sub>BET</sub> | D <sub>BJH</sub> | V <sup>b</sup> <sub>BJH</sub> | C <sub>BET</sub> | EDX                         |
|-----------|------------------|-----------------------------|------------------|------------------|-------------------------------|------------------|-----------------------------|
| Material  | (Å)              | (Å)                         | $(m^2 g^{-1})$   | (Å)              | $(mL g^{-1})$                 |                  | %Cs <sub>2</sub> O, en peso |
| Si-MCM-41 | 37,3             | 43,1                        | 1062             | 23               | 0,70                          | 57               | -                           |
| 5-CsAc    | 33,0             | 38,9                        | 773              | 18               | 0,25                          | 27               | 5,2                         |
| 10-CsAc   | 31,9             | 36,9                        | 642              | 17               | 0,15                          | 25               | 10,0                        |
| 5-CsOH    | 32,8             | 37,9                        | 351              | 17               | 0,12                          | 62               | 5,2                         |
| 10-CsOH   | 31,8             | 36,8                        | 428              | 17               | 0,10                          | 35               | 10,1                        |

| Tabla 1. Espacia | ados d <sub>100</sub> , parámetro | os de la celda un           | idad, propiedades te | exturales y composición |
|------------------|-----------------------------------|-----------------------------|----------------------|-------------------------|
| elemental (EDX)  | de los materiales Ca              | s <sub>2</sub> O/Si-MCM-41. |                      |                         |

<sup>a</sup> calculado como  $a_0 = d_{100} / \sqrt{3}$ , <sup>b</sup> volumen acumulado de mesoporos

Los datos recogidos en la Tabla 1 nos indican una contracción de la celda unidad de los sólidos modificados con  $Cs_2O$ , así como, un acentuado decrecimiento en los valores de  $A_{BET}$  y  $V_{BJH}$  en los materiales  $Cs_2O/Si-MCM-41$  respecto al sólido Si-MCM-41 utilizado como soporte.

Consecuentemente, la incorporación del Cs<sub>2</sub>O afecta negativamente tanto a la estructura como a las propiedades texturales del silicato Si-MCM-41.

Por otra parte, Lauron-Pernot y col. (2) han descrito las ventajas que presenta la conversión del 2-metil-3-butín-2-ol, en la evaluación de las propiedades ácido-básicas de la superficie de un catalizador sólido, bajo condiciones de reacción en fase gaseosa. Estos autores proponen el mecanismo de reacción del 2-metil-3-butín-2-ol sobre los centros ácidos (a 3-metil-3-buten-1-ino y 3-metil-crotonaldehido) y sobre los centros básicos (a acetona y acetileno) del catalizador.

En la presente comunicación, se ha utilizado la reacción del 2-metil-3-butín-2-ol, como proceso "test" para la evaluación cualitativa de los centros básicos de los silicatos del tipo MCM-41 modificados con  $Cs_2O$ . Dicha conversión se ha llevado a cabo en un reactor catalítico de lecho fijo y flujo continuo, estudiándose tanto la actividad catalítica como la selectividad a los diferentes productos de reacción.

Los resultados que aparecen en la Tabla 2 nos confirman que el acetato de cesio, como fuente de cesio, y un contenido final del 10% en peso de  $C_{S_2O}$  son los valores óptimos para la obtención de un silicato básico con estructura MCM-41. Por otra parte, ambas fuentes de cesio (acetato e hidróxido) conducen a materiales básicos con actividades catalíticas semejantes. Para un contenido el 10% en peso de  $C_{S_2O}$ , los materiales obtenidos a partir del hidróxido de cesio se desactivan más rápidamente con el tiempo de reacción. Además, la desactivación es tanto más acusada cuánto mayor es el contenido en  $C_{S_2O}$ . Así, sobre el material 10-CsOH se favorecen las reacciones secundarias que generan compuestos pesados que envenenan al catalizador.

| $CS_2O/SI-IVICIVI-41$ . |                |       |                |       |                |         |                |          |  |
|-------------------------|----------------|-------|----------------|-------|----------------|---------|----------------|----------|--|
| Catalizador             | 2 horas        |       | 4 horas        |       | 8 ho           | 8 horas |                | 12 horas |  |
| Catalizador             | X <sub>t</sub> | $S_B$ | X <sub>t</sub> | $S_B$ | X <sub>t</sub> | $S_B$   | X <sub>t</sub> | $S_B$    |  |
| 5-CsAc                  | 50,0           | 100   | 34,1           | 100   | 24,4           | 100     | 13,8           | 100      |  |
| 10-CsAc                 | 90,6           | 100   | 82,5           | 100   | 59,8           | 100     | 42,5           | 100      |  |
| 5-CsOH                  | 54,5           | 100   | 43,5           | 100   | 32,1           | 100     | 22,8           | 100      |  |
| 10-CsOH                 | 75,3           | 100   | 58,0           | 100   | 34,8           | 100     | 17,5           | 100      |  |

**Tabla 2.** Conversión total del 2-metil-3-butín-2-ol ( $X_t$ , % molar) y selectividades al proceso catalizado por centros básicos ( $S_B$ , % molar) a diferentes tiempos de reacción, para los materiales  $Cs_2O/Si-MCM-41$ .\*

 $^{*}$  T: 573 K, WHSV= 43,4 h<sup>-1</sup>.

# Bibliografía

1. K. Tanabe y W.F. Hölderich, Appl. Catal. A, <u>181</u>, 399 (1999).

2. H. Lauron-Pernot, F. Luck y J. M. Popa, Appl. Catal., <u>78</u>, 213 (1991).

Subvencionado por la Dirección General de Investigación (Proyecto BQU2001-2605), Ministerio de Ciencia y Tecnología, fondos FEDER y Consejería de Educación y Ciencia (Junta de Andalucía).

## HIDROISOMERIZACIÓN DE MEZCLAS DE PARAFINAS LIGERAS SOBRE Pt SOPORTADO EN ZEOLITA BETA

César Jiménez, Francisco J. Romero, Rafael Roldán y José M. Marinas Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Edificio C-3, Campus de Rabanales, Ctra. Nnal. IV-A, Km. 396, 14014 Córdoba

La defensa del medioambiente ha impuesto una nueva política que afecta de manera drástica a la industria del refino del petróleo. La llamada gasolina reformulada tiene restricciones en los contenidos de ciertos componentes, como son los compuestos aromáticos y los oxigenados, hasta ahora utilizados en mayores proporciones para incrementar el índice de octano. Dado que dicho valor debe ser mantenido al mismo nivel en la gasolina, se ha hecho necesario desarrollar otros procesos que lo eleven. Entre ellos, la hidroisomerización de alcanos de bajo peso molecular es uno de los más importantes. Esta reacción se lleva a cabo en fase heterogénea, y se utilizan catalizadores del tipo Pt /  $Al_2O_3$  clorada, superácidos o los catalizadores zeolíticos bifuncionales.<sup>1,2</sup>

La fracción de parafinas de mayor interés y a la vez más difícil de tratar es la que comprende alcanos de C<sub>5</sub> a C<sub>8</sub>. La reactividad de éstos aumenta con la longitud de la cadena. El principal objetivo es obtener un buen nivel de conversión de C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub> al mismo tiempo que se minimiza la formación de productos de craqueo a partir de C<sub>7</sub> y C<sub>8</sub>. Estos procesos dan lugar a la ruptura de las moleculas en fragmentos más pequeños, que constituyen una fracción volátil indeseable en el proceso.

En este estudio se han hecho reaccionar diferentes mezclas binarias y ternarias de n-hexano, ciclohexano y n-heptano. Para ello, se han utilizado diferentes catalizadores de platino soportado (0.5% p) sobre zeolitas beta, de relaciones Si/Al 12.5, 37.5 y 75. El sistema empleado consiste en un reactor de lecho fijo y flujo continuo donde se introduce H<sub>2</sub> a alta temperatura. Un cromatógrafo de gases conectado a la salida permite la identificación y cuantificación de los productos. La comparación de los resultados obtenidos con estos catalizadores (tabla 1) se puede explicar sobre la base de diferencias en la acidez y en las propiedades de la fase metálica, que han sido determinadas para estas muestras.

|                       |        | Pt / beta<br>(12.5) |      | Pt / beta<br>(37.5) | Pt / beta<br>(75) |
|-----------------------|--------|---------------------|------|---------------------|-------------------|
| Temperatura           | 225 °C | 250 °C              |      | 275 °C              |                   |
| Conversión (%)        | 14.2   | 32.8                | 50.5 | 35.2                | 1.9               |
| Selectividad Isómeros | 97.4   | 91.9                | 86.8 | 92.5                | -                 |

**Tabla 1.** Actividad catalítica de Pt / beta (1g) con una alimentación ternariade nC<sub>6</sub> (65%), cC<sub>6</sub> (20%) y nC<sub>7</sub> (15%). WHSV =  $3.7 \text{ h}^{-1}$ .

Los resultados apuntan a la zeolita beta (12.5) como el soporte más activo para la reacción. Una menor temperatura de reacción mejora la selectividad del proceso. Se han aplicado dos tratamientos de desaluminación a esta zeolita, con ácido oxálico (beta OA) y ácido nítrico (beta NA),<sup>3-5</sup> que dan lugar a

una disminución de la conversión. La zeolita beta (12.5) posee una mayor acidez (determinada por DTP de piridina, figura 1), especialmente centros de acidez media, que parecen ser los más adecuados para la isomerización. Los tratamientos de desaluminación provocan una pérdida de acidez, desapareciendo parte de los centros ácidos débiles y medios y apareciendo centros de elevada fortaleza.



**Figura 1.** Curvas de desorción térmica programada (DTP) de piridina de las zeolitas beta (12.5) (—), beta (37.5) (- -) y beta (75) (-.-) (izquierda) y beta (12.5) (—), beta OA (- -) y beta NA (-.-) (derecha).

La fase metálica ha sido caracterizada utilizando reducción térmica programada y quimisorción de hidrógeno. Se obtienen buenos niveles de dispersión metálica, excepto para Pt / beta (75), lo que junto con su escasa acidez explicaría su baja actividad.

El catalizador Pt / beta (12.5) se ha utilizado de igual modo con mezclas binarias de estos alcanos a 250 °C, determinándose la capacidad inhibitoria del ciclohexano y que los productos de craqueo proceden casi exclusivamente de n-heptano a esta temperatura.

## Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación a la DGI (Proyecto BQU2001-2605), así como a los Fondos Feder, a la Junta de Andalucía y a Repsol-YPF.

- 1 E. Iglesia, S. L. Soled, G. M. Kramer, J. Catal. 144 (1993) 238.
- 2 M. Belloum, Ch. Travers, J. P. Bournonville, Rev. Inst. Fr. Pétrol. 46 (1991) 89.
- 3 R. Giudici, H. W. Kouwenhoven, R. Prins, Appl. Catal. A: General 203 (2000) 101.
- 4 M. Müller, G. Harvey, R. Prins, Microp. Mesop. Mater. 34 (2000) 135.
- 5 A. Corma, V. Fornés, W. Kolodziejski, L. J. Martínez-Triguero, J. Catal. 145 (1994) 27.

#### OXIDACIÓN DE HIDROCARBUROS AROMATICOS POLICICLICOS USANDO LACASAS NATIVAS Y EVOLUCIONADAS. ENSAYOS DE *SCREENING* PARA LA BIODEGRADACION ENZIMATICA EMPLEANDO COLORANTES POLIMERICOS

M. Alcalde, H. García-Arellano, M. Zumárraga, A. Gómez de Segura, E. Pastor, F. J. Plou y A. Ballesteros. Departamento de Biocatálisis, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain (http//www.icp.csic.es/abg) \*Correspondencia para: malcalde@icp.csic.es

Los hidrocarburos aromáticos policícicos (PAHs) son unos contaminantes orgánicos altamente tóxicos que se encuentran distribuidos en ambientes terrestres y acuáticos. La biodegradación enzimática ofrece numerosas ventajas sobre otras tecnologías, especialmente en términos de consumo energético e impacto medioambiental. En el presente trabajo, lacasas (EC 1.10.3.2) de *Trametes versicolor* y *Myceliophothora thermophila* se han empleado en la oxidación *in vitro* de PAHs. La adición de moléculas mediadoras (1-hidroxibenzotriazol) a la mezcla de reacción incrementó la oxidación de PAHs. Lacasas nativas y evolucionadas –mediante evolución molecular dirigida- fueron evaluadas. Se desarrolló un ensayo utilizando el colorante polimérico Poly R-478 como sustrato para sistemas lacasa-mediador degradantes de lignina. La decolorización del Poly R-478 es un excelente indicador de la transformación inicial de PAHs mediada por el sistema lacasa-mediador. El Poly R-478 es estable y soluble, tiene elevado coeficiente de extinción y baja toxicidad hacia levadura, bacteria y hongos, lo que permite su aplicación en fase sólida. La biodegradación de PAHs mediante la acción de las lacasas está estrechamente correlacionada con la velocidad a la cual éstas decoloran el Poly R-478. Este sistema puede ser empleado para el *screening* de nuevas lacasas con actividades oxidantes de PAHs y puede ser aplicado en ensayos *high-throughput* durante experimentos de evolución dirigida.

- 1. M. Alcalde (2003). Evolución molecular dirigida. Investigación y Ciencia. En prensa.
- M. Alcalde, T. Bulter and F.H. Arnold (2002). Colorimetric assays for biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by fungal laccases. *Journal of Biomolecular Screening* 7: 547-553.
- T. Bulter, M. Alcalde, V. Sieber, P. Meinhold, C. Schlachtbauer and F.H. Arnold (2003). Functional expression of a fungal laccase in Saccharomyces cerevisiae by directed evolution. *Applied and Environmental Microbiology* 69: 987-995.

I.Salla<sup>a</sup>, P.Salagre<sup>a</sup>, Y.Cesteros<sup>a</sup>, F.Medina<sup>b</sup> y J.E.Sueiras<sup>b</sup> <sup>a</sup>Facultat de Química, Pl. Imperial Tarraco 1, 43005, Tarragona. Universitat Rovira i Virgili. <sup>b</sup>ETSEQ, Av. Països Catalans 26, 43007, Tarragona. Universitat Rovira i Virgili.

Las aplicaciones de las zeolitas a nivel industrial y de laboratorio son múltiples; pueden actuar como catalizadores, intercambiadores catiónicos y también como adsorbentes, en procesos de separación o purificación de gases. En procesos de adsorción, modificaciones estructurales y de composición pueden inducir diferencias en su comportamiento frente a la adsorción.

Estructuras zeolíticas que contienen cationes  $Ag^+$  como compensadores de carga, son capaces de interaccionar con las moléculas de  $N_2$  y  $O_2$  mediante una interacción de  $\pi$ -complejación [1]. En este tipo de muestras la aplicación de temperatura provoca una agregación de los cationes  $Ag^+$ , que en función de la densidad de éstos en el interior de la estructura, de la proximidad entre ellos y de la posición que ocupan, forman agregados de diferente carga y tamaño del tipo  $Ag_m^{n+}$  [2]. Las agrupaciones de cationes formadas son las responsables de la coloración de la muestra y tienen influencia sobre la adsorción de gases como el N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, tanto en el volumen adsorbido como en la selectividad de adsorción, tal como se ha observado para la zeolita X [3].

Con el fin de determinar la importancia de la posición de los cationes en los procesos de adsorción de N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> sobre la zeolita A, en este trabajo se propone modificar esta zeolita por intercambio catiónico con soluciones de sales de  $Ag^+$  de diferente concentración, obteniendo dos tipos de muestras, una en la que la concentración de cationes  $Ag^+$  a introducir es baja *Li/Ag(0.01M) A* y otra en la que el intercambio con cationes  $Ag^+$  se ha hecho a concentración más elevada *Na/Ag (1M) A* y, por tanto, favorece una mayor ocupación de posiciones catiónicas. Ambos intercambios se han realizado a temperatura ambiente durante 48 horas, con agitación magnética y protegidos de la luz.

Antes del proceso de adsorción de nitrógeno y oxígeno, es necesaria la desgasificación de las muestras a elevada temperatura y aplicando vacío hasta una presión inferior a 1  $\mu$ mHg, para eliminar las moléculas de H<sub>2</sub>O situadas en el interior de la estructura.

Ambas muestras presentan diferentes colores en función de la temperatura y tiempo utilizados en el proceso de desgasificación (tabla 1). Mientras que para la muestra Na/Ag(1M)A se observa la aparición de diferente coloración con la temperatura, la muestra Li/Ag(0,01M)A experimenta un progresivo ennegrecimiento.

| T <sup>a</sup> (°C)<br>Muestra | 25     | 300      | 400         | 450(8h)    | 450(15h) |
|--------------------------------|--------|----------|-------------|------------|----------|
| Na/Ag(1M)A                     | Blanco | Amarillo | Rosa-marrón | Marrón     | Negro    |
| Li/Ag(0,01M)A                  | Blanco | Gris     | Gris-oscuro | Gris-negro | Negro    |

Tabla 1. Color obtenido en función de la temperatura de desgasificación.

El seguimiento de la modificación de especies plata en las muestras Na/Ag(1M)A y Li/Ag(0,01M)A con la temperatura se ha realizado por DRX utilizando una cámara de temperatura programable y a vacío. Los difractogramas obtenidos confirman la aparición de una fase de plata metálica para la muestra Li/Ag(0.01M)A a partir de temperaturas superiores a 400 °C, cosa que no se observó para la muestra Na/Ag(1M)A.

Estas muestras fueron caracterizadas por espectroscopia UV-Vis de Reflectáncia Difusa. Los resultados de  $\lambda$  de adsorción obtenidos se muestran en la tabla 2. Un incremento de la temperatura de desgasificación implica también un aumento en la  $\lambda$  de adsorción. Estudios anteriores de caracterización de este tipo de especies plata realizados con otras estructuras zeolíticas muestran que la  $\lambda$  de adsorción en la zona del visible aumenta con el tamaño de las especies Ag<sub>m</sub><sup>n+</sup> formadas [4], responsables de las diferentes coloraciones observadas.

| T <sup>a</sup> (°C)<br>Muestra | 300 | 400 | 450(8h) | 450(15h) |
|--------------------------------|-----|-----|---------|----------|
| Na/Ag(1M)A                     | 463 | 464 | 473     | 478      |

Tabla 2.  $\lambda$  de adsorción en función de la temperatura de desgasificación.

Los resultados obtenidos por DRX junto con los obtenidos por espectroscopia UV-Vis indican que el intercambio utilizando concentraciones elevadas de AgNO<sub>3</sub> favorece la difusión de los cationes Ag<sup>+</sup> hacia el interior de la estructura de la zeolita A, mientras que intercambios en concentraciones menores favorecen el intercambio con los cationes situados en las posiciones más externas de la estructura que fácilmente migran a la superficie externa formando partículas de Ag metálica.

Los resultados de adsorción de  $N_2$  y  $O_2$  obtenidos para ambas muestras se recogen en la tabla 3. El comportamiento frente a la adsorción de ambos gases es distinto en función de la especie de plata formada para ambas muestras.

| Muestra        | T <sup>a</sup> de    | V ads de N <sub>2</sub> | V ads de O <sub>2</sub> | Selectividad N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> |
|----------------|----------------------|-------------------------|-------------------------|---|
|                | desgasificación (°C) | $(cm^3/g)$              | $(cm^3/g)$              | a 760 mmHg                                  |
| Na-A           | 425                  | 6,79                    | 2,78                    | 2,44  |
| Na/Ag(1M)-A    | 300                  | 15,32                   | 2,97                    | 5,16  |
|                | 400                  | 14,82                   | 3,34                    | 4,43  |
|                | 450 (t=8h)           | 12,34                   | -                       | -   |
|                | 450 (t=15h)          | 8,16                    | -                       | -   |
| Li-A           | 425                  | 11,29                   | 3,19                    | 3,53  |
| Li/Ag(0.01M)-A | 450                  | 10,39                   | 2,85                    | 3,64  |

**Tabla 3.** Resultados de adsorción de N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> a 25°C para las diferentes muestras.

Para la muestra Na/Ag(1M)A la tendencia a adsorber  $O_2$  aumenta cuando la temperatura de desgasificación es más elevada, mientras que a la vez disminuye la tendencia a adsorber  $N_2$ . Para la muestra Li/Ag(0,01M)A disminuye tanto el volumen adsorbido de  $N_2$  como el de  $O_2$ . Los resultados de adsorción, junto con los obtenidos por DRX y el color de la muestra después de la desgasificación se justifican por la formación de pequeñas partículas de Ag metálica en el exterior de las cavidades que dificulta la difusión de las moléculas de gas hacia el interior de la estructura.

<sup>[1]</sup> Hutson, N. D.; Reisener, B. A.; Yang, R. T.; Toby, B. H. Chem. Mater 2000, 12, 3020.

<sup>[2]</sup> Seifert, R.; Rytz, R; Calzaferri, G J. Phys Chem. A 2000, 104, 7473.

<sup>[3]</sup> Yang, R. T.; Chen, Y. D.; Peck, J.D.; Chen, N., Ind. Eng. Chem. Res. 1996, 35, 3093.

<sup>[4]</sup> N. Bogdanchikova, N.; Rosabal, B.C.; Petranovskii, V.; Avalos Avalos-Borja, M.; Rodriguez Fuentes, G. Stud. Surf. Sci. Catal. 2001, 135, 112.

# DESARROLLO DE UN PROCESO DE QUÍMICA VERDE (BIOCATALÍTICO) PARA LA SÍNTESIS DE OLIGOSACÁRIDOS ALIMENTICIOS

Aránzazu Gómez de Segura, Miguel Alcalde, Nieves López-Cortés, Francisco J. Plou y Antonio Ballesteros Departamento de Biocatálisis, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Cantoblanco, 28049 Madrid. E-mail: fplou@icp.csic.es. Internet: http://www.icp.csic.es/abg

El efecto protector sobre nuestro entorno por parte de los catalizadores puede llevarse a cabo a muy distintos niveles. La preocupación actual de eliminación de los contaminantes y subproductos generados en los procesos químicos ha dado paso al diseño de procesos limpios que consumen menos energía y generan el mínimo de residuos (englobados en la denominada Química Verde). Un claro ejemplo lo constituye la utilización de catalizadores biológicos para producir compuestos de alto valor añadido.

En este contexto, los métodos biocatalíticos ofrecen importantes ventajas medioambientales –frente a los procesos químicos– para la síntesis de oligosacáridos de interés alimentario. Además de las glicosidasas (EC 3.2), pueden utilizarse enzimas de la subclase glicosiltransferasas (EC 2.4) para dichas biotransformaciones. Concretamente, la dextransacarasa (EC 2.4.1.5) es una de las enzimas de transglicosilación con mejores perspectivas en biocatálisis. Esto se debe a que el sustrato que utiliza, sacarosa, es un compuesto muy abundante (su producción anual es superior a los 135 millones de toneladas) y renovable, y además se obtiene comercialmente en estado muy puro.

Las reacciones catalizadas por dextransacarasa encajan de lleno en los postulados de la Química Verde:

| Postulados de la Química Verde                                  | Síntesis de oligosacáridos catalizada por<br>dextransacarasas |
|---|---|
| Condiciones suaves de presión y temperatura                     | Presión atmosférica, temperatura ambiente                     |
| Materias primas renovables                                      | Sacarosa, Glucosa   |
| Catalizadores selectivos en lugar de reactivos estequiométricos | Enzimas (alta selectividad)                                   |
| Mínimo número de etapas   | Una etapa   |
| Eliminar o reducir el uso de disolventes                        | Reacción en agua  |
| Evitar formación de subproductos                                | Reacción selectiva  |
| Sustratos y productos no tóxicos                                | Sacarosa, oligosacáridos alimenticios                         |

Mediante dextransacarasas provenientes de diferentes cepas bacterianas se pueden obtener distintos carbohidratos de considerable interés industrial: 1) Dextranos; 2) Isomaltooligosacáridos, que son específicamente metabolizados por la microflora bacteriana beneficiosa; 3) Glucooligosacáridos con una o varias uniones  $\alpha(1\rightarrow 2)$ , altamente resistentes a las enzimas glucolíticas digestivas; 4) Leucrosa, que es un azúcar no cariogénico.

Concretamente hemos estudiado la reacción de aceptor empleando la dextransacarasa de *L. mesenteroides* NRRL B-512F inmovilizada por encapsulación en geles de alginato cálcico. Se ha utilizado el compuesto metil  $\alpha$ -D-glucopiranósido como aceptor. El primer producto de la reacción es el  $\alpha$ -metil isomaltósido. La reacción es selectiva hacia la formación de oligosacáridos, sin observarse la presencia de productos no deseados.

P-018

## COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DE H-ZEOLITAS EN LA DESTRUCCIÓN OXIDATIVA DE MEZCLAS TERNARIAS DE COV CLORADOS

R. López Fonseca, J.I. Gutiérrez Ortiz y J.R. González Velasco Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad del País Vasco/EHU, Apartado 644, 48080 Bilbao. Teléfono: 94-6012681; Fax: 94-4648500; E-mail: iqpgovej@lg.ehu.es

# Introducción

Los compuestos halogenados, principalmente clorados, tienen múltiples aplicaciones a nivel industrial. Sin embargo, debido a su elevada toxicidad y a los efectos perniciosos que tienen sobre el medio ambiente, las emisiones de este tipo de compuestos debe ser controlada de forma adecuada. La destrucción oxidativa catalítica constituye un método eficaz para reducir dichas emisiones. La mayoría de los estudios están centrados en el tratamientos de corrientes gaseosas que contiene un único compuesto clorado; sin embargo, los estudios de mezclas más complejas, y semejantes a las emisiones reales industriales, son más escasos [1]. El objetivo de este trabajo es analizar el comportamiento catalítico de una serie de zeolitas protónicas (H-Y desaluminizada, H-ZSM-5 y H-MOR) en la descomposición catalítica de mezclas ternarias de compuestos clorados  $C_1$  y  $C_2$  (1,2-dicloroetano (DCE), diclorometano (DCM) y tricloroetileno (TCE)).

# Experimental

La zeolitas H-ZSM-5 (Si/Al=27,3) y H-MOR (Si/Al=5,2) son muestras comerciales suministradas por Zeolyst Corporation mientras que la zeolita H-Y (Si/Al=6,2) se ha obtenido por desaluminización química con hexafluorosilicato amónico de una muestra comercial, también suministrada por Zeolyst Corporation. Los ensayos catalíticos se han realizado en un reactor tubular de lecho fijo a presión atmosférica. El caudal de aire se ha fijado en 500 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> y la velocidad espacial en 15.000 h<sup>-1</sup> [2].

## **Resultados y Discusión**

El estudio de actividad de las zeolitas protónicas se ha llevado a cabo en dos etapas. Primeramente, se han realizado una serie de experimentos en los que se ha analizado la actividad catalítica en la destrucción de cada hidrocarburo clorado (1.000 ppm) de forma individual; y, en una segunda etapa, se ha estudiado el grado de conversión de cada compuesto en la descomposición de la mezcla ternaria sobre cada catalizador zeolítico. En estos ensayos la concentración de cada compuesto se ha mantenido en 1.000 ppm resultando en una concentración total de 3.000 ppm.

La tabla 1 resume las propiedades físico-químicas de los catalizadores zeolíticos. La caracterización de la naturaleza de los centros ácidos de las zeolitas revela que todas ellas poseen mayoritariamente centros Brønsted, siendo la acidez de tipo Lewis inferior al 10% de la acidez total. Por otro lado, y según se deduce que los ensayos de desorción a temperatura programada de amoníaco, la zeolita H-MOR es la que presenta una acidez mayor mientras que las zeolitas H-Y y H-ZSM-5 exhiben un contenido de centros fuertes (centros que retienen amoniaco a T>250°C) seguida por la H-Y y H-ZSM-5.

Todas las zeolitas han mostrado una elevada actividad superior con respecto a la reacción de descomposición homogénea. Se ha utilizado como parámetro para comparar la actividad catalítica el valor de  $T_{50}$  (temperatura necesaria para alcanzar el 50% de conversión). La reactividad de los hidrocarburos clorados examinados disminuye en el siguiente orden DCE>DCM>TCE. Se ha encontrado que la H-MOR es la zeolita más activa en la conversión de DCM y TCE mientras que la H-Y es la que muestra el mejor comportamiento en la destrucción de DCE. La actividad catalítica se ha correlacionado con la presencia de centros ácidos fuertes de naturaleza Brønsted preferentemente. Se ha comprobado mediante espectroscopia infrarroja que los centros Brønsted actúan como centros de quimisorción eficaces para los compuestos clorados.

| Tubla 1. Heldez | Tubla 1. Active z total y distribución de fuerza actua de las zeonías protoineas. |                    |                    |  |  |  |  |  |
|-----------------|---|--------------------|--------------------|--|--|--|--|--|
| Zeolita         | Acidez total,   | Centros débiles, % | Centros fuertes, % |  |  |  |  |  |
|                 | mmol NH <sub>3</sub> g <sup>-1</sup>  |                    |                    |  |  |  |  |  |
| H-Y             | 0,48  | 40,3               | 59,7               |  |  |  |  |  |
| H-ZSM-5         | 0,49  | 54,9               | 45,1               |  |  |  |  |  |
| H-MOR           | 1,18  | 33,0               | 67,0               |  |  |  |  |  |

Tabla 1. Acidez total y distribución de fuerza ácida de las zeolitas protónicas.

Los principales productos de reacción son monóxido de carbono, dióxido de carbono, cloruro de hidrógeno y cloro molecular. Además, se observan cantidades significativas de cloruro de vinilo, cloruro de metilo y tetracloroetileno en la destrucción de DCE, DCM y TCE, respectivamente. Es precisamente la formación de cloruro de vinilo, y posterior polimerización para dar lugar a la formación de coque, el factor causante de la baja actividad de la H-MOR en la destrucción de DCE, a pesar de su mayor contenido de centros ácidos fuertes. El bloqueo del sistema de poros unidimensional de esta zeolita se traduce en un descenso de la conversión catalítica, según muestra el análisis de las curvas de ignición.

Los experimentos llevados a cabo con las mezclas ternarias indican la existencia de un "efecto de mezcla" inhibidor del grado de conversión, ya que la destrucción de los compuestos se produce a temperaturas superiores con respecto a las combustiones individuales (Tabla 2). Este efecto inhibidor está relacionado con la competición de los reactivos clorados por los centros de adsorción (centros ácidos). El orden de reactividad de los compuestos clorados no se ve alterado con respecto a los ensayos de alimentación única. Sobre H-ZSM-5 y H-Y, se observa que el DCE es el compuesto cuya descomposición en mezcla se ve afectada en menor grado con un aumento de T<sub>50</sub> en torno a 10-15°C, mientras que la destrucción de TCE es la que se ve retrasada en mayor proporción ya que se requiere un incremento de 50°C para alcanzar el 50% de conversión. Ciertamente, a 550°C la conversión observada es sólo del 75%. Sobre H-MOR, se observan retrasos considerables en la actividad catalítica ya que el valor de T<sub>50</sub> para el DCE es 355°C (aumento de 65°C), para el DCM (70°C) y para el TCE (75°C). Este resultado se ha asociado, tal y como se ha comentado anteriormente, a la formación de coque procedente de la descomposición de DCE, que tiene como consecuencia una pérdida de actividad importante.

|     | H-ZSM-5    |        | Н-         | H-Y    |            | H-MOR  |  |
|-----|------------|--------|------------|--------|------------|--------|--|
|     | Individual | Mezcla | Individual | Mezcla | Individual | Mezcla |  |
| DCE | 265°C      | 280°C  | 270°C      | 360°C  | 290°C      | 355°C  |  |
| DCM | 340°C      | 365°C  | 360°C      | 390°C  | 330°C      | 410°C  |  |
| TCE | 475°C      | 525°C  | 470°C      | 525°C  | 450°C      | 525°C  |  |

Tabla 2. Valores de T 50 de la descomposición individual de DCE, DCM y TCE y en la mezcla ternaria.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad del País Vasco/EHU (9/UPV 13517/2001) y al Ministerio de Ciencia y Tecnología PPQ2001-0543 el apoyo económico.

- A. Aranzabal, J.A. González-Marcos, R. López-Fonseca, M.A. Gutiérrez-Ortiz, J.R. González-Velasco, Stud. Surf. Sci. Catal. 130 (2000) 1229.
- [2] R. López-Fonseca, J.I. Gutiérrez-Ortiz, M.A. Gutiérrez-Ortiz, J.R. González-Velasco, J. Catal. 209 (2002) 145.

# ESTERIFICACIÓN DE ÁCIDO ACÉTICO CON ETANOL EN UN REACTOR DE MEMBRANA CATALÍTICA DE H-ZSM-5

O. de la Iglesia, R. Mallada, J. Coronas, M. Menéndez y J. Santamaría Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente. Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza, 50.009 Zaragoza.

#### Introducción

Las reacciones de esterificación o de condensación son das claros ejemplos de reacciones limitadas por el equilibrio. Uno de los caminos más utilizados para desplazar el equilibrio, y así incrementar la conversión de este tipo de reacciones, es la eliminación de alguno de los productos del medio de reacción [1]. La separación mediante membranas ha sido uno de los métodos más utilizados para este fin, se han utilizado membranas poliméricas, densas, membranas mesoporosas inorgánicas y membranas microporosas de zeolita. Las membranas zeolíticas presentan ventajas frente a las anteriores, debido a su elevada selectividad y a su gran estabilidad térmica y química. Además, poseen un diámetro de poro similar a los tamaños moleculares, y propiedades catalíticas lo cual les permite establecer interacciones especificas, por lo que pueden integrar reacción y separación en un solo paso.

En este trabajo se ha estudiado la reacción de esterificación de ácido acético con etanol, para dar como productos acetato de etilo y agua, mediante la utilización de un reactor de membrana zeolítica. En un trabajo anterior, se llevó a cabo esta reacción utilizando una membrana de H-ZSM-5, ya que está dotada de gran capacidad catalítica, y a la vez tiene moderada selectividad para la separación de agua [2]. La capacidad catalítica de esta zeolita se debe a los centros activos que se forman cuando el silicio es sustituido en la red por el aluminio. En estos centros quedan enlazados protones, que son necesarios para que se produzca la reacción. Ahora el objetivo es sintetizar una membrana de H-ZSM-5 con una relación Si/Al inferior a la empleada anteriormente, para llevar a cabo la reacción de esterificación. Esta estrategia permite aumentar el número de centros activos, y por tanto, mejorar la capacidad catalítica de la membrana. Sin embargo, la síntesis de estas membranas es más complicada que la de aquellas con una relación Si/Al mayor, puesto que la inestabilidad de las zeolitas aumenta con el contenido de aluminio en la red [3].

## Parte experimental

Han sido preparados dos tipos de membranas de H-ZSM-5, con relación Si/Al 600 y 200, sobre soportes tubulares de alúmina (7 mm d.i., 10 mm d.e.), asimétricos con una capa de tamaño de poro de 200 nm y soportes simétricos 1900 nm. La composición molar del gel precursor de la síntesis era 1 TPAOH:0,0162 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:19,46 SiO<sub>2</sub>:438 H<sub>2</sub>O, para las membranas con relación Si/Al 600 [4], y 1 TPAOH:0,0487 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:19,46 SiO<sub>2</sub>:438 H<sub>2</sub>O, para las de relación Si/Al 200. Para realizar la síntesis el soporte se sumerge en el gel y se somete a síntesis hidrotermal en autoclave a 170°C durante 72 horas. Una vez realizada la síntesis, se efectúa la eliminación del templante mediante calcinación a 480°C durante 8 horas, con una rampa de calentamiento de 0,5 °C/min.

#### **Resultados y Discusión**

Las membranas de H-ZSM-5 sintetizadas para este trabajo han sido caracterizadas mediante difracción de rayos X y medidas de permeación de nitrógeno y hexafluoruro de azufre.

En la tabla 1 se muestran las características de las membranas de H-ZSM-5 sintetizadas. Se puede observar que las membranas con relación Si/Al=600 presentan mayor ganancia en peso que las de Si/Al=200. Esto se corresponde con que la velocidad de nucleación y crecimiento disminuye al aumentar el contenido en Al. También se advierte una menor permeación para las membranas de Si/Al=600 respecto a las otras, puesto que poseen mayor cantidad de material zeolítico.

En la figura 1 se pueden observar los difractogramas de los polvos obtenidos en el fondo del autoclave tras la síntesis de los dos tipos de membranas. En ambos casos los únicos picos de difracción que se observan son los correspondientes a la estructura MFI propia de la ZSM-5.

| Membrana Soporte |      | Relación | Ganancia en peso | Permeación de N <sub>2</sub> | Selectividad ideal |
|------------------|------|----------|------------------|------------------------------|--------------------|
|                  |      | Si/Al    | (mg/g)           | (mol/sm <sup>2</sup> Pa)     | $N_2/SF_6$         |
| M1               | 200  | 200      | 37,58            | $1,68 \cdot 10^{-7}$         | 1,15               |
| M2               | 200  | 200      | 34,24            | $1,75 \cdot 10^{-7}$         | 6,82               |
| M3               | 1900 | 600      | 66,74            | $2,70.10^{-8}$               | 75,74              |
| M4               | 1900 | 600      | 76,23            | 4,14·10 <sup>-8</sup>        | 4,53               |

Tabla 1. Propiedades de las membranas empleadas en este trabajo.

Una vez sintetizadas y caracterizadas, las membranas fueron utilizadas para llevar a cabo la reacción de esterificación. Ésta fue realizada con un caudal de gas de barrido de 300 ml/min, presión interna del reactor de 30 kPa y con un caudal de alimentación que varía entre 0,010 y 0,002 ml/min. La temperatura de trabajo fue de 75°C para las membranas 1 y 2, y de 65°C para las membranas 3 y 4.

En la figura 2 se representan las conversiones obtenidas para las membranas 1 y 4 en función del tiempo espacial. Como se puede observar, para ambas membranas, la conversión aumenta con el tiempo espacial, este aumento es más importante en el caso de la relación Si/Al=200. Por otra parte, para un tiempo espacial dado, la conversión de la membrana M1 (Si/Al=200) es mayor que la de la M4 (Si/Al=600), lo cual implica que la actividad catalítica para las membranas con relación Si/Al 200 es mucho mayor que para las de relación Si/Al 600.



Figura 1. Difractogramas de los polvos para dos relaciones Si/Al.



En este trabajo no se han llegado a obtener conversiones correspondientes al equilibrio, (72%), cabe esperar que una disminución de la relación Si/Al de lugar a membranas con mayor actividad catalítica y que además sean capaces de superar esta conversión de equilibrio debido a la separación selectiva de los productos por parte de la membrana. Considerando este ultimo aspecto se esta trabajando en la deposición de una segunda capa exterior de MOR, que presenta una elevada selectividad en la separación de agua de compuestos orgánicos y además es estable en condiciones ácidas como las de la reacción.

#### Agradecimientos

Se agradece a la Dirección General de Investigación del Ministerio de Ciencia y Tecnología su apoyo económico con el proyecto PPQ2000-1337 para la realización de este trabajo.

- 1. J. Coronas and J. Santamaría. Catal. Today. 51 (1999) 377.
- 2. M.P. Bernal, J. Coronas, M. Menéndez and J. Santamaría. Chem. Eng. Sci. 57 (2002) 1557.
- 3. R. Lai, Y. Yan, G.R. Gavalas. Micr. Mesop. Mats. 37 (2000) 9.
- 4. V.A. Tuan, J.L. Falconer and R.D. Noble, Ind. Eng. Chem. Res. 38 (1999) 3635.

Néstor Tancredi, Juan Bussi, Carina Plada, Francisco Peña Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies, Facultad de Química, Gral. Flores 2124, , MontevideoURUGUAY, E-mail: ntancred@fq.edu.uy

### Introducción

La Fotocatálisis Heterogénea ha demostrado ser una técnica adecuada para la reducción prácticamente total de cromo(VI) presente en cantidades pequeñas en aguas de diversa procedencia. El agregado de agentes orgánicos auxiliares, tales como ácido cítrico y salicílico, permiten que la velocidad del proceso aumente considerablemente trabajando a pH cercano a 2 [1].

Otras formas de aumentar la velocidad del proceso pueden ser planteadas sobre la base del agregado de sólidos adsorbentes al medio de reacción. Un efecto sinérgico, ya reportado para la oxidación fotocatalítica de contaminantes orgánicos, podría también tener lugar en este caso [2,3]. Entre los sólidos adsorbentes empleados en estos estudios, carbones activados de diversa procedencia conducen en distinta medida al aumento de velocidad buscado, aunque en algunos de ellos el efecto es prácticamente nulo. Sobre la base de la formación de la interfase adsorbente-fotocatalizador, favorecedora de los diversos procesos de adsorción y reacción, este trabajo estudia la posible presencia de efectos sinérgicos en la reducción de cromo (VI) debida al agregado de distintos adsorbentes a base de carbón activado.

#### Parte experimental

Los carbones utilizados fueron los siguientes: Carbón activado granulado comercial (1  $^{1/2}$  mm) Merck y 2 carbones preparados a partir de madera de Eucalyptus, uno de ellos activado en corriente de aire y posteriormente oxidado con ácido nítrico (CA1) y otro en corriente de aire a 400°C (CA2). Los carbones fueron previamente reducidos por molienda a un tamaño inferior a 250 micras. Las áreas específicas BET de estos carbones son 1400, 260 y 590 m<sup>2</sup>/g respectivamente.

El fotocatalizador usado fue dióxido de titanio Degussa P-25, 50 m<sup>2</sup>/g.

Las experiencias de fotocatálisis se hicieron con un reactor cilíndrico de vidrio Pyrex, abierto a la atmósfera en su parte superior y con agitación magnética. Una camisa externa del mismo tipo de vidrio permite la circulación de agua mantenida a  $25^{\circ}$ C mediante un termostato externo. La irradiación fue realizada con una lámpara de luz negra de 160 watios colocada lateralmente al reactor a una distancia de 10 cm. Para los ensayos de reducción se utilizaron 100 mL de la solución acuosa de cromo (VI) preparada a partir de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ppa (145 mg/L) conteniendo ácido cítrico Merck ppa (150 mg/L), 100 mg de TiO<sub>2</sub> y 20 mg del carbón activado. Antes del agregado del adsorbente y del fotocatalizador, el pH de la solución se ajustó al valor 2 con ácido nítrico 1/10. Previo a la irradiación, la suspensión fue mantenida con agitación y en oscuridad durante 1 hora a los efectos de alcanzar el equilibrio de adsorción del cromo sobre el carbón y el dióxido de titanio. Durante los ensayos, la concentración de cromo (VI) fue determinada periódicamente por espectrofotometría de luz visible a la longitud de onda de 350 nm.

## Resultados

La Figura 1 muestra los resultados obtenidos en los distintos ensayos de reducción de cromo. Se observa que el agregado de carbón conduce a un aumento de la velocidad con respecto al ensayo sin agregado del mismo. En particular el CA2 conduce al mayor de los incrementos, lo cual es particularmente apreciable en el tramo inicial.



Figura 1. Reducción fotocatalítica de cromo (VI) en presencia de carbones activados.

Los datos de la Tabla 1 sugieren además que el mayor efecto sinérgico no guarda relación directa con la capacidad de adsorción de cromo (VI) del conjunto carbón-TiO<sub>2</sub>. En particular, para el CA2 que presentó el mayor efecto sinérgico, la adsorción de cromo (VI) fue la menor. Un análisis más exhaustivo sobre las causas que conducen al aumento de velocidad, deberá tener en cuenta la competencia de todas las especies presentes en la solución para adsorberse sobre los sitios de los sólidos.

|            | [Cr(VI)] <sub>P</sub><br>mg/L | [Cr(VI)] <sub>0</sub><br>mg/L | Conversión, 30<br>min<br>(%) | Conversión, 60<br>min<br>(%) | Conversión, 120<br>min<br>(%) |
|------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| Sin carbón | 49                            | 43                            | 8                            | 37                           | 82                            |
| Merck      | 51                            | 40                            | 21                           | 47                           | 91                            |
| CA1        | 51                            | 43                            | 19                           | 55                           | 94                            |
| CA2        | 45                            | 41                            | 28                           | 70                           | ~98                           |

Tabla 1. Datos de los ensayos de reducción fotocatalítica de cromo (VI)

**[Cr(VI)]**<sub>P</sub>: concentración de la solución de partida previo al agregado de TiO<sub>2</sub> y carbón. **[Cr(VI)]**<sub>0</sub>: concentración de la solución al iniciarse la irradiación con luz UV.

## **Referencias bibliográficas**

1-Ertl, G., Knözinger, H., Weitkamp, J. Handbook of Heterogeneous Photocatalysis. Vol 4, (1997), 2111-2121.

2-Matos, J., Laine, J., "Effect of the type of activated carbons on the photocatalytic degradation of aqueous organic pollutants by UV-irradiated titania" *Journal of Catalysis* **200**, 10-20 (2001)

3-Matos, J., Laine, J., Appl. Catal. A: Gen. 152, 27 (1997).

4-Prairie, M., Evans, L., "An investigation of TiO<sub>2</sub> Photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals" *Environ. Sci. Technol.* 1993, *27*, 1776-1782.

### INFLUENCIA DEL VAPOR DE AGUA Y CO SOBRE LA ACTIVIDAD DE CATALIZADORES Mn(Pd)/Al 2O3 EN LA ELIMINACIÓN DE VOCS

M.C. Álvarez-Galván<sup>(1)</sup>, V.A. de la Peña O'Shea<sup>(1)</sup>, J.L.G. Fierro<sup>(1)</sup>, P.L. Arias<sup>(2)</sup>
(1) Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC) Cantoblanco 28049 Madrid
(2) Escuela de Ingenieros. Dpto de Ingeniería Química y del Medio Ambiente Universidad del País Vasco, Avda Urquijo s/n 48013 Bilbao

#### Introducción

Los compuestos orgánicos volátiles (VOCs) son contaminantes que pueden llegar a ser tóxicos y casi siempre contribuyen a la formación de ozono. La combustión catalítica de los VOCs presenta ventajas frente a la incineración porque opera a menor temperatura, evitando la formación de óxidos de nitrógeno. Los sistemas más utilizados para oxidación son los catalizadores soportados de platino y paladio soportado. También son de interés los óxidos metálicos por ser más económicos y más resistentes al envenenamiento. La combinación de metales nobles y óxidos metálicos puede hacer posible disminuir la cantidad de metal noble utilizada y favorecer efectos sinergéticos para mejorar la actividad y selectividad (1). Los catalizadores que combinan  $MnO_2$  y metales nobles son excelentes candidatos para ser utilizados en la eliminación de VOCs, actuando adecuadamente con bajas concentraciones de contaminantes, eliminando varias sustancias a la vez y sin disminuir excesivamente su actividad y selectividad con alimentaciones saturadas con agua (2). En este trabajo se hace un estudio comparativo de los resultados de actividad de catalizadores de óxido de manganeso y/o paladio destinados a la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (fundamentalmente formaldehído), para dos tipos de alimentaciones: una que consiste en aire y otra con unas características similares a la de gases de combustión (nitrógeno, menor concentración en oxígeno que el aire y saturada en agua).

#### Técnica experimental

Se preparó un catalizador de óxido de manganeso por impregnación, utilizando como precursor óxido de manganeso Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O. El exceso de agua se eliminó en rotavapor, el impregnado se secó a 110° C durante 8 h y se calcinó a 500° C durante 4 h. Se prepararon también dos catalizadores bimetálicos de óxido de manganeso y óxido de paladio, por impregnación sucesiva utilizando como precursor Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, y siguiendo el mismo procedimiento pero calcinando a 350° C durante 4 h.

La composición de los catalizadores se determinó por ICP-AES (Espectrometría de Plasma). La textura se evaluó a partir de la adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K y la estructura mediante DRX (Difracción de Rayos X), y TPR (Reducción a Temperatura Programada).

La actividad de los catalizadores se midió en un reactor tubular de cuarzo, a presión atmosférica y en un rango de temperatura comprendido entre 50 y 230° C. Las alimentaciones utilizadas fueron: (a) aire y (b) corriente que simula la de gases de combustión (oxígeno, 14%; saturada en agua , 24%; 1700 ppm de CO y el resto de nitrógeno). Ambas con 6700 mg de formaldehído/m<sup>3</sup>N de gas que se introduce con formalina (0.2 ml/h) por medio de una bomba perfusora y se mezcla con la corriente gaseosa a la entrada del reactor utilizando una línea calefactada. El análisis de los productos de reacción se realizó por Cromatografía de Gases con un detector TCD.

#### **Resultados y Discusión**

La concentración de metal y la superficie específica BET ( $S_{BET}$ ) de los catalizadores de óxido de manganeso y/o óxido de paladio soportado sobre  $\gamma$ -alúmina se recopilan en la tabla 1. Se

produjo una reducción de  $S_{BET}$  al introducir el manganeso sobre la alúmina (188 m<sup>2</sup>/g), pero no se observó cambio apreciable cuando se introdujo el paladio.

| a i. composient | n quinnea y | y supermere especimea de cataliza |                          |  |  |  |
|-----------------|-------------|-----------------------------------|--------------------------|--|--|--|
| catalizador     | % Mn        | % Pd                              | Asup (m <sup>2</sup> /g) |  |  |  |
| Mn-5            | 18.2        |                                   | 150                      |  |  |  |
| Mn-5+Pd0.1      | 18.2        | 0.10                              | 145                      |  |  |  |
| Mn-5+Pd0.4      | 18.2        | 0.44                              | 148                      |  |  |  |

 Tabla 1. Composición química y superficie específica de catalizadores

La figura 1 muestra la variación de la conversión con la temperatura de reacción para el catalizador con óxido de manganeso y óxido de paladio (0.4% de Pd). Se observa un aumento de la temperatura de combustión cuando se utiliza la alimentación con CO y H<sub>2</sub>O con respecto a la alimentación con aire, y como la actividad decrece aún más cuando se vuelve a utilizar el catalizador en una segunda reacción. Se produce el mismo efecto cuando medimos la actividad del



Figura 1 Conversión total (%) en función de temperatura de reacción y tipo de alimentación

catalizador de óxido de manganeso. Se ha puesto de relieve que la adsorción de agua en los centros de óxido de manganeso superficiales disminuve la actividad en la reacción de eliminación de VOCs (3). La disminución de la conversión se explica por una competición de los VOCs y el agua por los centros activos. Los perfiles de difracción de rayos X y reducción a temperatura programada realizados a los catalizadores frescos muestran la presencia de las fases MnO<sub>2</sub> y Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. No se aprecian cambios sustanciales entre los perfiles de reducción del catalizador fresco y los utilizados en

reacción con aire. Sin embargo, en los perfiles de los catalizadores utilizados en reacción con CO y  $H_2O$  se produce una disminución de la intensidad del pico de reducción de  $MnO_2$ , lo que sugiere una reducción de esta fase a espinela. Por otro lado, se comprueba cómo el pico de reducción de PdO a Pd metálico se transforma en un pico negativo, lo que indicaría que las partículas de PdO se están reduciendo a Pd metálico y estas últimas quimisorben el hidrógeno, introducido en la corriente reductora, que se desorbe luego al aumentar la temperatura. Ambos fenómenos están asociados a la acción reductora del monóxido de carbono.

(1) J. Carnö, M. Ferrandon; E. Björnbom, S. Järås, App. Catal. A: General 155 (1997) 265

(2) Lahousse C., Bernier A., Grange P., Delmon B., Papaefthimiou, Ioannides T. and Verykios X., J. Catal. 178, 214 (1998)

(3) Lahousse C., Bernier A., Gaigneaux E., Ruiz P., Grange P. y Delmon B. en "3<sup>rd</sup> World Congress on Oxidation Catalysis" (R.K. Graselli, S.T. Oyama, A.M. Gaffney y J.E. Lyons, editores) Stud. Surf. Sci. and Catal. Vol. 110 p. 777. Elsevier, Amsterdam (1997)

# CINÉTICA de la DESCOMPOSICIÓN de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> CATALIZADA POR CARBÓN ACTIVO

Zazo, J.; Bernardo A.M; Martínez, Z.; Mohedano, A.F.; Casas, J.A.; Rodríguez, J.J. Área de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid. 28049- Madrid

### Introducción

Los efluentes líquidos producidos por la industria presentan composiciones muy distintas y resultan, en no pocos casos difícilmente biodegradables. Algunos de los componentes de estas corrientes resultan tóxicos por su concentración para los procesos de depuración biológica convencionales. Esto ha promovido el desarrollo de procesos de oxidación química capaces de tratar estos efluentes en condiciones adecuadas.

El peróxido de hidrógeno (agua oxigenada,  $H_2O_2$ ) es considerado un enérgico agente oxidante capaz de transformar la mayoría de contaminantes en compuestos menos tóxicos, o con menor Demanda Química de Oxígeno y mayor biodegradabilidad. Cuando el  $H_2O_2$  se combina con sales metálicas de bajo estado de oxidación (Proceso Fenton), ozono o luz ultravioleta se descompone generando radicales hidroxilo (·OH). Estos radicales presentan una reactividad mucho más elevada que la propia molécula de agua oxigenada, así como un mayor potencial de oxidación, lo que les hace especialmente atractivos en el tratamiento de las aguas residuales.

La utilización de peróxido de hidrógeno en estos procesos de oxidación avanzada presenta ciertas ventajas frente a otros procesos, ya que el contaminante se destruye directamente en el seno del agua residual, no se concentra ni se cambia de medio. Además, se consigue una alta mineralización del compuesto tratado, que puede llegar a ser prácticamente total o en su defecto se obtienen moléculas con un alto grado de oxidación, lo que disminuye su DQO y favorece su degradabilidad. Los reactivos empleados como oxidantes se descomponen en productos inocuos. Todo esto ha hecho que se considere a los tratamientos de oxidación avanzada con  $H_2O_2$  como tecnologías limpias.

No obstante, en estos procesos de oxidación el consumo de agua oxigenada puede no ser completo y por lo tanto el excedente aumenta la ecotoxicidad del efluente. Hay que tener en cuenta que la  $EC_{50}$  se alcanza con una concentración de peróxido de hidrógeno en el agua de 12 mg/L. Para evitar esto debe procurarse el aprovechamiento prácticamente total de reactivo en el proceso o su destrucción antes del vertido final. Una de las posibilidades para su eliminación es su descomposición utilizando carbón activo, el cual es capaz de catalizar la reacción de descomposición del  $H_2O_2$  en agua y oxígeno molecular sin que se produzca la formación de radicales hidroxilo<sup>1</sup>.

En el presente trabajo se ha estudiado la cinética de descomposición del agua oxigenada sobre la superficie de un carbón activo. Se ha planteado un modelo cinético que permite predecir la velocidad de descomposición en función de la concentración de los reactivos en el medio, obteniéndose por ajuste de datos cinéticos los parámetros del modelo propuesto.

## Materiales y Métodos

Se ha utilizado como catalizador un carbón activo comercial de la marca Merck. Los experimentos se realizaron en un reactor tipo tanque agitado operando de forma discontinua, por lo que se han obtenido datos cinéticos de tipo integral. El medio de reacción consistió en 50 mL de una disolución de  $H_2O_2$  con distintas concentraciones iniciales (50, 100, 250, 500, 750 y 1.000 mg/L) sobre la que se adicionó el carbón activo, también en distintas concentraciones (500, 1.000, 2.000 mg/L). Los recipientes conteniendo el medio de reacción

y el carbón activo se introducían en un baño termostatizado con agitación, a una temperatura de 25 °C.

La concentración de agua oxigenada fue determinada utilizando un método colorimétrico, basado en la reacción entre el  $H_2O_2$  y el TiSO<sub>4</sub><sup>2</sup>.

# **Resultados y Discusión**

Los resultados experimentales obtenidos se han ajustado a dos modelos cinéticos de tipo L-H-H-W propuestos para este sistema. El primer modelo propuesto se basa en la descomposición del agua oxigenada sobre un centro activo liberando una molécula de agua y quedando el oxígeno adsorbido sobre la superficie del catalizador, que por reacción con una segunda molécula de agua oxigenada, liberaría otra molécula de agua y una de oxígeno gas. Este modelo cinético no reproduce adecuadamente los resultados experimentales; obteniéndose, en algunos casos, además de un mal ajuste, parámetros sin sentido físico, independientemente de la etapa controlante considerada.

El segundo modelo propuesto se basa en la descomposición del agua oxigenada sobre un centro activo liberando una molécula de agua y dejando el oxígeno adsorbido sobre la superficie del catalizador. Este oxígeno reaccionaría con otro átomo de oxigeno adsorbido sobre otro centro activo liberando una molécula de oxígeno gas. El modelo propuesto considera como etapa limitante la adsorción del  $H_2O_2$  y se puede expresar en base a una cinética de primer orden respecto al agua oxigenada. Este modelo reproduce bien en todos los casos los resultados experimentales, como se puede apreciar en la Figura siguiente, rindiendo parámetros con significado físico y un bajo error estadístico.



Tiempo (min)

# Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado dentro de un proyecto de la Comunidad Autónoma de Madrid (07M/0094/2000).

- (1) Khalil, L.B., Girgis, B.S. and Tawfik, T.A.M. (2001) "Decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on activated carbon obtained from olive stones" *Jouranl of Chemical Technology and Biotechnology*, **76**, 1132-1140.
- (2) Eisenberg, G.M. (1943) "Colorimetric Determination of Hydrogen Peroxide" Industrial and Engineering Chemistry, Anal ed. 15, 327-328. (www.h2o2.com)

# ESTUDIO DE LA RELACIÓN ESTRUCTURA-ACTIVIDAD EN CATALIZADORES SOPORTADOS EN ALÚMINA DE ÓXIDOS DE ELEMENTOS DE TRANSICIÓN

# Sheima J. Khatib, Miguel A. Bañares Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC; Marie Curie, 2; E-28049-Madrid

La oxidación y amonoxidación selectiva de parafinas ligeras es un proceso de interés elevado, que sin embargo está limitado por la escasa reactividad de las mismas. De las parafinas ligeras, metano, etano y propano, son las más abundantes. En concreto, la reactividad de propano es mayor debido a la presencia de carbonos secundarios y es un punto de partida importante pues se puede oxidar a olefinas (propileno), a compuestos con oxígeno (ácido acrílico) o amonoxidar a compuestos con nitrógeno (acrilonitrilo)

Los catalizadores tipo óxido soportado son candidatos interesantes para el desarrollo de catalizadores de oxidación selectiva de propano y constituyen a la vez sistemas modelo que permiten entender las relaciones estructura-actividad en catalizadores tipo óxidos mezclados. Para ello se estudian catalizadores el acto catalítico con medida simultánea de actividad (metodología operando) [1-4]. Esto se combina con la utilización de moléculas sonda que permiten cuantificar el numero de centros superficiales accesibles a la reacción (que permite el cálculo preciso de valores de "turnover frecuencies", TOF) y que son sensibles a la naturaleza de los centros activos (redox, ácidos o básicos).

Desde esta perspectiva se estudian catalizadores modelo  $BOx/Al_2O_3$  (B = cromo, vanadio, molibdeno y wolframio). En todos ellos se evalúa el efecto del recubrimiento sobre alúmina, desde media monocapa hasta dos monocapas. Se entiende por recubrimiento de monocapa el mayor contenido de un óxido que puede estar presente sobre el soporte como fase dispersa, sin que se formen agregados cristalinos (e.g.,  $Cr_2O_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$  o  $WO_3$ ), se evalúa además el efecto de aditivos que modulen la actividad de estos catalizadores. Sobre alúmina, la monocapa se alcanza con ca. 9 átomos de óxido soportado por nm<sup>2</sup> de soporte. Los catalizadores se identifican como ABx (donde A indica el soporte Alúmina; B el óxido soportado: C para cromo, V para vanadio, M para molibdeno y W para wolframio; y x el número de monocapas).

Los catalizadores se han caracterizado por isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K, análisis elemental y por técnicas de reducción/ oxidación a temperatura programada (TPR/ TPO). Además se realizaron estudios por espectroscopia UV-Vis, Raman in situ y en condiciones de reacción con medida simultanea de actividad por GC (Raman-GC operando).

La Figura 1 muestra los espectros Raman de los catalizadores de óxido de cromo soportado sobre alúmina AC05, AC1 y AC2. Se observa que todos ellos presentan una banda Raman a 1000 cm<sup>-1</sup>, que corresponde al modo Cr=O de especies dispersas de cromo. Conforme aumenta el contenido de cromo se observa una banda ancha cerca de 890 cm<sup>-1</sup>, característica de la vibración Cr-O-Cr de especies superficiales poliméricas de vanadio. Estas bandas son sensibles a la hidratación, como se muestra en la Figura 2. Este comportamiento es característico de especies dispersas de óxido de cromo (5). Cuando el recubrimiento de cromo sobre alúmina supera la monocapa aparece una nueva banda a 530 cm<sup>-1</sup>. Esta banda no es sensible a la hidratación, por lo que no corresponde a especies dispersas de cromo y es característica de agregados cristalinos de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por tanto, se ha superado claramente la monocapa de cromo en alúmina en el catalizador AC2.





catalizadores de óxido de cromo soportado en AC2 hidratado y deshidratado. alúmina deshidratados

Figura 1. Espectros Raman in situ de los Figura 2. Espectro Raman in situ del catalizador

- 1. "Molecular Structures of Supported Metal Oxide Catalysts Under Different Environments" Miguel A. Bañares, Israel. E. Wachs, J. Raman Spectrosc., 33, 359-380 (2002) (REVIEW INVITADO).
- 2. "A Raman-GC study of an alumina-supported vanadium oxide catalyst during propane oxidative dehydrogenation, with on-line activity measurement" Gilberto Garcia Cortez and Miguel A. Bañares, J. Catal. 209, 4350 (2002).
- 3. " Operando Raman study of alumina-supported Sb-V-O catalyst during propane ammoxidation to acrylonitrile with on line activity measurement", M. O. Guerrero-Pérez and M. A. Bañares, Chem. Commun. 12, 1292-1293 (2002).
- 4. "Raman spectroscopy during catalytic operation with on-line activity measurement (operando spectroscopy): a method to understand the active centre of cations supported on porous materials", Miguel A. Bañares, M. Olga Guerrero-Pérez, J.L.G. Fierro, and Gilberto García Cortéz, J. Mater. Chem., 12(11) 3337-3342( 2002)
- 5. B. M. Weckhuysen, I.E.W., In situ Raman spectroscopy of supported chromium oxide catalysts: reactivity studies with methanol and butane. J. Phys. Chem., 100 14437 (1996).

# CRISTALES DE SILICALITA-1 CON MORFOLOGÍA MODIFICADA: ESTUDIO ESTRUCTURAL POR HRTEM Y SÍNTESIS DE MEBRANAS b-ORIENTADAS

P-024

Isabel Díaz<sup>1,2</sup>, Zhiping Lai<sup>2</sup>, Griselda Bonilla<sup>2</sup>, Osamu Terasaki<sup>3</sup>, Michael Tsapatsis<sup>2</sup> Dionisios G .Vlachos<sup>4</sup>

 <sup>1</sup>Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/ Marie Curie, s/n, Cantoblanco 28049 Madrid. E-mail: idiaz@icp.csic.es
 <sup>2</sup>Department of Chemical Engineering, University of Massachusetts, Amherst, MA 01003-3110, USA.
 <sup>3</sup>Arrhenius Laboratory, Stockholm University, S-106 91 Stockholm, SWEDEN.
 <sup>4</sup>Department of Chemical Engineering, University of Delaware, Newark, DE 19716, USA

#### Resumen

Se han preparado cristales de Silicalita-1 con morfología modificada, empleando policationes orgánicos como agente director de la estructura para impulsar así el crecimiento a lo largo del eje b (canales rectilíneos). La estructura microporosa ha sido estudiado por Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM) para lograr información acerca del mecanismo de crecimiento. Esta morfología modificada permite preparar membranas de silicalita-1 b-orientada, con elevada capacidad en separación de isómeros de xileno.

### Introducción

Las zeolitas crecidas en forma de membranas ofrecen nuevas oportunidades a hora de su aplicación industrial (1). Para lograr una mayor eficacia en el uso de dichas membranas, es de gran importancia el desarrollo de métodos para controlar y prediseñar una orientación preferente de los cristales de las zeolitas que los forman. En el presente trabajo se pretende entender el mecanismo que gobierna el crecimiento de estos cristales orientados de silicalita-1 (estructura tipo MFI) y modificarlos para preparar la microestructura deseada en la membrana.

## Sección Experimental

Los cristales de silicalita-1 se obtuvieron a partir de la composición molar: 40 SiO<sub>2</sub>: 9 TPAOH: 9500 H<sub>2</sub>O: 160 EtOH y fueron crecidos a 175°C durante 24h. También se han empleado como agentes directores de la estructura tipo MFI los cationes hexapropil-hexametildiamonio (dímero de TPA) y trímero de TPA, en geles de composición: 40 SiO<sub>2</sub>: 4 TrimerTPAOH: 9500 H<sub>2</sub>O: 160 EtOH, calentados a 175°C (1). Para las observaciones de HRTEM, los solidos fueron dispersados en etanol y tratados con ultrasonidos en el caso de nanocristales. Las imágenes de HRTEM fueron tomadas en un microscopio JEOL ARM 1250, 1250kV (Cs=1,654 mm).

#### Resultados y Discusión

El agente director de la estructura empleado generalmente en la síntesis de silicalita-1 es el hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH). La morfología típica de los cristales de silicalita-1, empleando TPAOH como plantilla, es tipo ataúd (Figura 1A). En esta morfología, los canales sinusoidales corren a lo largo del eje a, mientras que los rectilíneos lo hacen a lo largo de b, el eje corto del cristal. En la dirección del eje c, el mas largo del cristal, se encuentran los canales tortuosos (Figura 1B). Al sustituir el catión TPA por el dímero o trímero de TPA se obtienen cristales bien formados con morfología ovalada (Figura 1C), debido a un rápido crecimiento a lo largo del eje b respecto del resto. Este tipo de morfología ha permitido preparar una membrana

funcional de MFI b-orientada que muestra el mayor grado de flujo y separación logrado en la separación de isómeros de xileno (1). Empleando Microscopia Electrónica de Transmisión (HRTEM) se puede observar la evidente modificación en la morfología de las partículas a la vez que obtener imagines de la microestructura en la superficie. En los cristales crecidos con dímero y trímero de TPA apenas se observa la superficie típica terminada con planos (001) que se pone de manifiesto en los cristales crecidos con TPA. La superficie curva es una combinación de caras (101) y (100) (Figura 1C). En este trabajo se pretenden relacionar estas observaciones junto con las obtenidas en otras orientaciones de la estructura MFI, con posibles mecanismos de crecimiento en silicalita-1.



Figura 1. A) Silicalita-1 con forma de ataúd (TPAOH). B) Representación esquemática del sistema de canales en MFI. C) Silicalita-1 con forma ovalada preparada a partir de dímero o trímero de TPA, imagen de HRTEM en la orientación [010].

## Referencias

1. Z. Lai, G. Bonilla, I. Díaz, G. Nery, K. Sujaoti, M. A. Amat, E. Kokkoli, O. Terasaki, R.W. Thompson, D. G. Vlachos and M. Tsapatsis, Science, Abril 2003 (disponible en la web del 6-Marzo).

## CATALIZADORES SÓLIDOS ÁCIDOS PARA LA PRODUCCIÓN DE SURFACTANTES BIODEGRADABLES

Marcelo Boveri, Javier Agúndez, Isabel Díaz, Joaquín Pérez-Pariente y Enrique Sastre Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/ Marie Curie, s/n, Cantoblanco 28049 Madrid. E-mail: esastre@icp.csic.es

# Resumen

Se han preparado catalizadores sólidos ácidos basados en sílices mesoporosas tipo MCM-41 funcionalizadas con grupos sulfónicos (–SO<sub>3</sub>H) para su estudio como catalizadores en diversas reacciones de producción de surfactantes biodegradables. Se ha estudiado la influencia de diversas variables de preparación –tiempo de cristalización, precursores de los grupos funcionales ácidos, etc.- en las propiedades finales de los catalizadores, probándose la actividad y selectividad de dichos catalizadores en la reacción de esterificación de glicerol con ácido esteárico.

#### Introducción

La nueva generación de materiales mesoporosos ordenados con simetría hexagonal MCM-41 permite una eficaz manipulación del tamaño de poro controlando las condiciones de tratamiento hidrotérmico del gel de síntesis [1].

Se han sintetizado muestras de MCM-41 puramente silíceas con diferentes diámetros de poro con el fin de someterlas al anclaje post síntesis de grupos mercaptoalquil alcoxisilanos para obtener, vía oxidación de los grupos –SH, catalizadores con acidez –SO<sub>3</sub>H de diferentes diámetros de poro.

La actividad catalítica ácida de dichos materiales fue probada en forma preliminar para la reacción de esterificación de glicerol con ácido esteárico.

## Sección Experimental

Las muestras de MCM-41 puramente silíceas fueron obtenidas a partir un gel de síntesis de composición invariante,  $SiO_2 : 0.28 TMAOH : 0.12 CTABr : 26.2 H_2O$  en base molar, que se trató a 150° C durante tiempos variables. Se emplearon para todas las muestras la base orgánica TMAOH (hidróxido de tetrametilamonio), el surfactante CTABr (bromuro de cetiltrimetilamonio) y Aerosil como fuente de Si. Se comprobó, para cada muestra, la formación de la estructura hexagonal mediante un análisis de difracción de rayos X.

 $Seguidamente se llevó a cabo la extracción del surfactante por calcinación en aire. Las muestras calcinadas se analizaron por DRX y adsorción de N_2.$ 

Las muestras, calcinadas y secadas bajo flujo de  $N_2$ , fueron ancladas con 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTS) [2]. Los grupos –SH fueron oxidados a –SO<sub>3</sub>H con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 35% p/p [3]. Se realizaron isotermas de  $N_2$  después de cada etapa. Se llevaron a cabo análisis termogravimétricos sobre todas las muestras ancladas con MPTS y oxidadas. La acidez de estas últimas se valoró con NaOH 0,02 N.

Los ensayos de actividad catalítica se realizaron en un reactor discontinuo a  $135^{\circ}$ C en ausencia de disolvente con 5% p/p de catalizador, una relación 1:1 molar de ácido esteárico:glicerol y hexadecano como patrón interno (10% p/p)

## **Resultados y Discusión**

Se observa (Figura 1) una buena correlación lineal entre el parámetro de celda a<sub>0</sub> (antes y después de la calcinación) y el diámetro de poro con el tiempo de síntesis para los materiales MCM-

P-025

41 sintetizados, para tiempos de síntesis menores que 192 horas. A partir de ese tiempo, ambos parámetros permanecen prácticamente constantes. En todos los casos se observa un buen ordenamiento estructural de los materiales por DRX. El área BET de las muestras calcinadas se encuentra entre 710 y 1027 m<sup>2</sup>/g, mientras que el volumen de poro varía entre 0,92 y 1,01 cm<sup>3</sup>/g.



Fig 1: Parámetros de red, antes y después de calcinar, y diámetro de poro de los Si-MCM-41



Fig 2: Pérdidas de peso (TG) y acidez de las muestras

| Muestra | Acidez                    | dp   | TOF  | Smonoéster              |
|---------|---------------------------|------|--|-------------------------|
| [h]     | [meq/g SiO <sub>2</sub> ] | [Å]  | [mmol·meq <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> ] | [% Ac <sub>conv</sub> ] |
| 24      | 0,36                      | 25,6 | 23,0                                       | 47                      |
| 72      | 0,33                      | 29,1 | 22,3                                       | 42                      |
| 139     | 0,28                      | 37,3 | 22,0                                       | 40                      |
| 192     | 0,32                      | 43,5 | 20,6                                       | 51                      |
| PMOH    | 1,68                      | 20,5 | 7,4  | 46                      |

 Tabla 1: Actividad intrínseca y selectividad a 50% de conversión de las muestras

#### Referencias

Tras el anclaje con MPTS se produjo una disminución del diámetro de poro de entre 3 y 6 Å en todas las muestras.

Comparando las pérdidas de peso atribuibles a materia orgánica de las muestras ancladas, antes y después de ser oxidadas, se observa una tendencia que se correlaciona adecuadamente con la valoración ácida de los catalizadores (Figura 2).

En la tabla 1 se observa que todos los materiales presentaron una actividad intrínseca (TOF) similar en la región de velocidad inicial. Al comparar estos valores con los obtenidos en iguales condiciones por una muestra similar, denominada PM0H, un material MPTS-MCM-41 preparado por cocondensación y oxidado a su forma sulfónica, se ve una gran diferencia en favor de las primeras. Esto podría deberse, o bien a una competencia entre sitios ácidos, dada la comparativamente elevada acidez de la muestra preparada por condensación, o bien más probablemente a un control difusional debido al menor diámetro de poro de la muestra cocondensada, por lo que la mayor parte de la reacción procedería en los sitios activos superficiales.

En cuanto a la selectividad a monoéster calculada a 50% de conversión de ácido no se ve la diferencia esperada de acuerdo con el marcado incremento del diámetro de poro de la serie, pudiendo esto también sugerir que una parte importante de la reacción ocurre en la superficie externa de los materiales.

- [1] Corma, A.; Kan, Q.; Navarro, M.; Pérez-Pariente, J.; Rey, F. Chem. Mat. 9 (1997), 2123-2126
- [2] Bossaert, W.; De Vos, D.; Van Rhijn, W.; Bullen, J.; Grobet, P.; Jacobs, P. J. Catal. 182 (1999), 156-164
- [3] Mohino, F.; Díaz, I.; Pérez-Pariente, J.; Sastre, E. Actas de la SECAT '99 (1999), 263
- [4] Díaz, I. Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid (2001), 117

## EPOXIDACIÓN DE ESTIRENO CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO EMPLEANDO TiOx-SEPIOLITA COMO CATALIZADORES

F.M. Bautista<sup>\*</sup>, J.M. Campelo, D. Luna, J. Luque y J.M. Marinas Dpto. Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales. Edificio Marie Curie, E-14014 Córdoba. \*E-mail: qo1baruf@uco.es

### Introducción

La epoxidación de olefinas tiene un interés considerable debido a la versatilidad de los epóxidos como intermedios de compuestos de alto valor añadido en síntesis orgánica [1]. Los métodos tradicionales de oxidación en fase líquida hacen uso de sales solubles o complejos de cationes de metales de transición en diferentes estados de oxidación siendo, desde el punto de vista medioambiental y económico, poco recomendables. Como alternativa, los procesos heterogéneos han sido objeto de una amplia investigación, destacando como catalizadores aquellos que contienen titanio [2,3]. Además, el empleo de peróxido de hidrógeno, como agente oxidante, supone otra ventaja medioambiental dado que conlleva la formación de agua como único subproducto. En esta comunicación se presentan los resultados obtenidos en la epoxidación de estireno, usando tal agente oxidante, con catalizadores de titanio soportado sobre un material de bajo precio y elevada superficie como es una Sepiolita natural, Ti-Sep (%TiO<sub>2</sub>, 6 y 12 en peso), y otros sistemas relacionados, la propia Sepiolita calcinada y un sistema de vanadio soportado al 10% en peso sobre el soporte, 12Ti-Sep. La influencia que algunos parámetros de reacción, como tiempo, temperatura, naturaleza de disolvente, tienen sobre la actividad y la selectividad han sido también objeto de estudio. La acidez de los sólidos se ha evaluado a partir de experimentos de adsorción de piridina. Previamente, se ha determinado también en base a los resultados obtenidos en la conversión del 2-propanol [4].

## Experimental

Los sólidos 6Ti-Sep y 12Ti-Sep se prepararon por impregnación de una Sepiolita natural con una disolución de tetraisopropóxido de titanio. La calcinación se realizó, en aire, a 650°C por 3 h. Al mismo tratamiento fue sometida la sepiolita para ser utilizada como catalizador. El sistema de vanadio, 10V/12Ti-Sep, se sintetizó por impregnación del soporte con una disolución preparada a partir de vanadato amónico y ácido oxálico en metanol. La calcinación fue a 450°C durante 3 h. Las reacciones de epoxidación de estireno se llevaron a cabo en un reactor de vidrio de tres bocas, conectado a un refrigerante de reflujo, e inmerso en un baño de agua termostatizado, que dispone de agitación mecánica, termómetro y septum para toma de las muestras. La forma habitual de trabajo consiste en la introducción en el reactor, bajo agitación constante, de 1.1 mL (9.6 mmol) de estireno en 13 mL de disolvente, 0.7 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (7.5 mmol) y 100 mg de catalizador. La masa reaccionante fue calentada hasta la temperatura de reacción, 60°C, y cada cierto tiempo se toman aliquotas para su análisis posterior por CG, empleando una columna capilar de polietilenglicol 20M. La identificación de los productos se llevó a cabo por CG-EM. Las concentraciones de los productos se calcularon en base a las áreas de sus respectivos picos cromatográficos y de sus factores de respuesta. La velocidad de reacción inicial, vi, se definió en base al estireno que ha reaccionado a los 30 min de reacción.

Los experimentos de adsorción de piridina se llevaron a cabo a 100, 200 y 300°C empleando una técnica cromatográfica de pulsos. El tamaño de pulso está en el intervalo de linealidad cromatográfica y cada medida se repitió al menos cuatro veces, obteniéndose resultados reproducibles.

#### **Resultados y Discusión**

A las condiciones de reacción estudiadas y con todos los catalizadores el producto de reacción principal ha sido el que corresponde a la ruptura oxidativa del doble enlace del estireno, benzaldehido. En cambio, la obtención del producto de epoxidación, óxido de estireno, OE, y

compuestos a los que este evoluciona, acetofenona y 1-fenil-1,2-etanodiol, depende tanto del catalizador, como de las condiciones experimentales. Así, tal como se muestra en la Tabla 1 los rendimientos más elevados a los productos de epoxidación se consiguen con los sistemas Ti-Sep, así como a la temperatura de reacción más elevada, 75°C, y cuando se usa isopropanol como disolvente. El sistema de vanadio si bien presenta el valor de actividad inicial más alto, con el tiempo de reacción el incremento en actividad es muy lento, exhibiendo después de 20h de reacción un valor de conversión apreciablemente más bajo que el que exhibe su soporte, 12Ti-Sep.

Los mayores valores de actividad y selectividad obtenidos con los sistemas Ti-Sep en relación a los obtenidos con la sepiolita, Tabla 1, sugieren la aparición de nuevos centros activos en la sepiolita, que de acuerdo a los resultados del análisis de los sistemas Ti-Sep empleando DRX, espectroscopias Raman, IR, UV-V y RMN de <sup>29</sup>Si, serían especies de titanio tetraédricas y/o hexacoordinadas aisladas o en monocapa en el 6Ti-Sep y, además, una fase de anatasa bastante distorsionada en el 12Ti-Sep [4]. Además, las pequeñas diferencias observadas en el comportamiento catalítico de ambos sistemas en la reacción de epoxidación así como en los valores de acidez, frente a piridina, Tabla 1, o en la capacidad de deshidrogenación en la reacción de 2-propanol, [4], podría explicarse en base a esa diferencia de especies de titanio presentes en ambos sistemas.

Tabla 1. Valores de superficie específica, de piridina adsorbida a 200°C, de velocidad de transformación del estireno y de conversión máxima de estireno junto a los valores de selectividad, a 60°C y acetonitrilo como disolvente, para todos los catalizadores. Efecto de la temperatura de reacción y del disolvente en la epoxidación empleando 12Ti-Sep como catalizador.

| Catalizador           | $\mathbf{S}_{\text{BET}}$ | Piridina | v <sub>i</sub> 10 <sup>5</sup> | t <sub>reacción</sub> | $C_{ES}$ | S <sub>i</sub> (%mol) |              |
|-----------------------|---------------------------|----------|--------------------------------|-----------------------|----------|-----------------------|--------------|
|                       | $(m^2/g)$                 | (∝mol/g) | (mol/g min)                    | (h)                   | (%mol)   | OE+Deriv              | Benzaldehido |
| 6Ti-Sep               | 79                        | 45       | 4.10                           | 21                    | 56       | 13+1                  | 86           |
| 12Ti-Sep              | 82                        | 24       | 4.32                           | 19                    | 56       | 11+3                  | 86           |
| Sepc                  | 80                        | 21       | 2.5 <sup>a</sup>               | 23                    | 37       | 14+0                  | 86           |
| 10V/12Ti-Sep          | 34                        | 37       | 29.63                          | 22                    | 18       | 9+0                   | 91           |
| 12Ti-Sep <sup>b</sup> |                           |          | 2.34                           | 16                    | 18       | 5+0                   | 95           |
| 12Ti-Sep <sup>c</sup> |                           |          | 6.72                           |                       | 45       | 20+4                  | 76           |
| 12Ti-Sep <sup>d</sup> |                           |          | 6.4                            | 15                    | 42       | $24^{\mathrm{f}}$     | 76           |
| 12Ti-Sep <sup>e</sup> |                           |          | 6.4                            | 16                    | 45       | 20+5                  | 75           |

<sup>a</sup>determinada a los 90 min <sup>b</sup>T=50°C; °T=75°C <sup>d</sup>MeOH; °i-PrOH <sup>f</sup>no se obtiene óxido de estireno

Subvencionado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología y Fondos Feder, a través del proyecto BQU2001-2605, y por la Consejería de Educación y Ciencia (Junta de Andalucia).

- 1. P. Kumar, R. Kumar y B. Pandey, Synlett, 4 (1995) 289
- 2. U.S. Patent 3,923,843 (1975)
- 3. R. Hutter, T. Mallat y A. Baiker, 153 (1995) 177
- F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, V. Guillén, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, XVII Simposio Iberoamericano de Catálisis, 2000

## SÍNTESIS SOL-GEL EN PRESENCIA DE SURFACTANTES DE SOPORTES Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> CON POROSIDAD CONTROLADA Y ALTA ESTABILIDAD TÉRMICA

V. González-Peña, C. Márquez-Álvarez y J. Pérez-Pariente Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC. C/ Marie Curie S/N, Campus Cantoblanco, 28049-Madrid

#### Resumen

Se han preparado óxidos mixtos de aluminio y titanio de elevada área superficial, con contenidos de  $TiO_2$  de hasta un 43% en peso, mediante síntesis sol-gel en presencia de un surfactante no iónico. Estos materiales conservan gran parte del área superficial y no muestran segregación de fases a temperaturas de calcinación de hasta 700°C.

#### Introducción

La metodología para la preparación de sílice y aluminosilicatos con estructura mesoporosa ordenada mediante síntesis sol-gel en presencia de surfactantes [1], que se ha extendido también a la obtención de muy diversos materiales no silíceos [2], proporciona, junto con un control de la porosidad, la posibilidad de obtener áreas superficiales elevadas. Esto hace que esta vía de síntesis tenga un gran interés para la preparación de óxidos comúnmente empleados como catalizadores o soportes. En particular, mejorar las propiedades texturales de las alúminas convencionales, que presentan distribuciones de tamaño de poro amplias y áreas superficiales que no superan los 350  $m^2/g$ , puede tener un importante impacto económico debido a que estos óxidos se utilizan abundantemente como soportes de catalizadores en procesos industriales a gran escala. Así, se han publicado numeros trabajos, revisados recientemente por Ceika [3], en los que se estudia la síntesis de alúminas estructuradas con una gran variedad de surfactantes. En nuestro laboratorio, mediante hidrólisis de sec-butóxido de aluminio en presencia de surfactantes no iónicos (alcoholes polietoxilados), hemos obtenido alúminas mesoporosas con las áreas superficiales más elevadas de las publicadas hasta ahora para temperaturas de calcinación superiores a los 500°C, que llegan a superar los 500 m<sup>2</sup>/g [4,5]. En el presente trabajo, empleamos esta ruta de síntesis para la preparación de óxidos mixtos de aluminio y titanio, por el interés que tienen estos materiales como soporte de catalizadores en reacciones de HDS, de gran importancia industrial [6,7], llevamos a cabo la caracterización textural y estructural de los materiales sintetizados y evaluamos su estabilidad térmica.

# Experimental

Se prepararon geles con relación Ti/Al entre 0,14 y 0,59 por hidrólisis de sec-butóxido de Al y nbutóxido de Ti (previamente modificado con acetoacetato de etilo - *eacac* - o acetilacetona - *acac* -) en 2-butanol ó 1,4-dioxano y en presencia de Triton X-114. Los geles se envejecieron a 25 y a 95°C, se extrajo el surfactante con etanol utilizando un Soxhlet y los sólidos obtenidos se calcinaron a 550, 600 y 700°C y se caracterizaron por ICP-AES, XRD, TEM, adsorción-desorción de N<sub>2</sub> y espectroscopías <sup>27</sup>Al MAS NMR, UV-vis y XPS.

## Resultados y Discusión

El análisis químico de los óxidos mixtos obtenidos (Tabla 1) muestra que las relaciones Ti/Al son próximas a las de los geles correspondientes, especialmente para contenidos bajos en Ti. Al aumentar el contenido de Ti en el gel y, paralelamente, la concentración de agente quelante, el grado de incorporación de Al disminuye, lo que indica que parte del precursor de Al es fuertemente complejado.

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión muestran que estos materiales poseen una estructura porosa desordenada. En general, las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de los óxidos calcinados muestran que estos materiales son mesoporosos, con distribuciones BJH de tamaño de poro estrechas y centradas en torno a 3,2-4,2 nm, y áreas BET elevadas, entre 410 y 520  $m^2/g$  en muestras calcinadas a 550°C, de 350 a 450  $m^2/g$  en muestras calcinadas a 600°C, y 290 a

 $350 \text{ m}^2/\text{g}$  en muestras calcinadas a 700°C (Tabla 1). Los materiales obtenidos a partir de geles con relación Ti/Al = 0,16 y 0,27, y calcinados a 550°C, muestran en cambio isotermas características de materiales microporosos.

Los difractogramas de rayos X presentan una sola reflexión a bajo ángulo, característica de materiales mesoestructurados. Se detectan reflexiones con baja intensidad asignadas a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en muestras calcinadas a 600 y 700°C. Sin embargo, en los difractogramas de todas las muestras están ausentes reflexiones que puedan atribuirse a fases óxido de Ti segregadas. Los espectros UV-vis de las muestras hidratadas indican asimismo que el titanio se encuentra altamente disperso, incluso para contenidos de TiO<sub>2</sub> de hasta un 43% en peso. La longitud de onda para el máximo de la banda de absorción que, en muestras calcinadas a 550°C, aumenta desde 240 a 270 nm al aumentar el contenido de TiO<sub>2</sub> desde 12 a 43% en peso, es muy inferior a la correspondiente a anatasa (310 nm). Los espectros UV-vis muestran también la ausencia de anatasa al aumentar la temperatura de calcinación hasta 700°C, lo que pone de manifiesto la alta estabilidad térmica de estos materiales.

Los espectros fotoeléctricos de los niveles Ti(2p) y O(1s) sugieren igualmente la formación de fases mixtas de aluminio y titanio, en las que se identifican especies Ti(IV) en entornos octaédrico y tetraédrico. Las relaciones atómicas Ti/Al en superficie determinadas por XPS son similares a las relaciones másicas determinadas por ICP-AES.

| Tabla 1.   | Propiedades    | texturales of | le óxidos  | mixtos   | $Al_2O_3$ - $TiO_2$ | preparados             | a partir  | de geles               |
|------------|----------------|---------------|------------|----------|---------------------|------------------------|-----------|------------------------|
| obtenidos  | por hidrólisis | de Ti(n-BuO   | )4 modific | cado con | eacac (relaci       | ión <i>eacac</i> /Ti = | = 1) y Al | (s-BuO) <sub>3</sub> , |
| envejecido | os a 25°C.     |               |            |          |                     |                        |           |                        |

| (Ti/Al) <sub>gel</sub> | Calcinación | (Ti/Al) <sub>óxido</sub> | S <sub>BET</sub> | Diámetro poro | Volumen poro |
|------------------------|-------------|--------------------------|------------------|---------------|--------------|
|                        | [°C]        |                          | $[m^2/g]$        | [nm]          | $[cm^3/g]$   |
|                        | 550         |                          | 455              | 3,7           | 0,20         |
| 0,07                   | 600         | 0,09                     | 450              | 3,5           | 0,44         |
|                        | 700         |                          | 360              | 3,5           | 0,41         |
|                        | 550         |                          | 410              | mp            | 0,11         |
| 0,16                   | 600         | 0,21                     | 350              | 3,4           | 0,34         |
|                        | 700         |                          | 280              | 3,5           | 0,24         |
|                        | 550         |                          | 420              | mp            | 0,11         |
| 0,27                   | 600         | 0,48                     | 320              | 3,6           | 0,26         |
|                        | 700         |                          | 205              | 3,5           | 0,19         |

mp: muestras microporosas

#### Agradecimientos

Los autores agradecen la obtención de las imágenes TEM a la Dra. I. Díaz, de los espectros RMN a la Dra. T. Blasco y de los espectros XPS al profesor J.L.G. Fierro, y el apoyo económico de CICYT (proyecto MAT2000-1167-C02-02) y CONACyT (México).

- [1] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli and J.S. Beck, Nature 359 (1992) 710
- [2] F. Schüth, Chem. Mater. 13 (2001) 3184
- [3] J. Čejka, Appl. Catal. A, en prensa
- [4] V. González-Peña, I. Díaz, C. Márquez-Alvarez, E. Sastre and J. Pérez-Pariente, Microporous Mesoporous Mater. 44-45 (2001) 203
- [5] V. González-Peña, C. Márquez-Alvarez, E. Sastre and J. Pérez-Pariente, Stud. Surf. Sci. Catal. 142 (2002) 1283
- [6] W. Zhaobin, X. Qin, G. Xiexian, E.L. Sham, P. Grange, B. Delmon, Appl. Catal. 63 (1990) 305
- [7] J. Ramírez, L. Ruiz-Ramírez, L. Cedeño, V. Harle, M. Vrinat, M. Breysse, Appl. Catal. A 93 (1993) 163

P-028

María A. Aramendía, Victoriano Borau, César Jiménez, José M. Marinas, José R. Ruiz y Francisco J. Urbano Dpto. Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie-Curie, Carretera Nal. IVa, km. 396, 14014 Córdoba

La reducción de compuestos carbonílicos es una reacción muy importante de manipulación de grupos funcionales en Química Orgánica. Existen numerosos métodos para realizar este proceso. De entre ellos podemos destacar la reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV), que consiste en realizar la reducción del compuesto carbonílico hasta alcohol utilizando una cantidad estequiométrica de isopropóxido de aluminio en 2-propanol. En este trabajo presentamos los resultados obtenidos en la reducción de una serie de cetonas utilizando 2-propanol como dador de hidrógeno y un catalizador heterogéneo obtenido a partir de un hidróxido doble laminar de magnesio y aluminio, siguiendo un método previamente descrito.<sup>1</sup>

La reducción de cetonas conduce a la formación de los correspondientes alcoholes. En todos los casos estudiados se ha encontrado una correlación lineal entre el logaritmo natural de la concentración de cetona y el tiempo de reacción, lo que nos indica que la reacción es de primer orden en la concentración de cetona. A partir de la pendiente de esta representación se han determinado las constantes de velocidad, pues

 $\operatorname{Ln}(c_0/c) = k \cdot t$ 

En la tabla 1 se muestran los valores de esta constante k. Como se discute en un trabajo anterior,<sup>2</sup> la presencia de sustituyentes en distintas posiciones sobre un anillo de ciclohexanona, tiene importantes efectos sobre la velocidad del proceso, de forma que cuando este sustituyente se encuentra en posición 4, cuanto más voluminoso es, menor es la constante de velocidad (entradas 2 y 3, tabla 1). Por otra parte, cuando el sustituyente va pasando desde la posición 4 hasta la 2 en el anillo de la ciclohexanona, también se produce un descenso en la velocidad de reacción (entradas 3, 4 y 5, tabla 1). Cuando tenemos dos sustituyentes en posiciones 2 y 6, el efecto de disminución es todavía más acusado y, de hecho, sólo obtenemos un 27% de rendimiento en alcohol después de 24 h de reacción. Por otra parte, la presencia de un doble enlace conjugado con el grupo carbonílico también produce una sustancial disminución de la velocidad de reacción (entrada 7, tabla 1). Este hecho, junto con el impedimento estérico, hace que la carvona (entrada 8, tabla 1) presente unos valores de rendimiento y constante de velocidad muy bajos. Finalmente, para las cetonas aromáticas tenemos que los sustituyentes ejercen el mismo efecto que el descrito para la ciclohexanona, de tal forma, que la reducción MPV de la benzofenona, prácticamente, no procede.

Todos estos resultados pueden explicarse a través de un mecanismo que ha sido propuesto para la reducción no sólo de cetonas, sino también de aldehídos, cuyo esquema de reacción se muestra en la figura 1.

| Entrada | Cetona                   | R (%) <sup>a</sup> | t reacción (h) | $k \cdot 10^{-3} (min^{-1})$ | S (%) <sup>b</sup> |
|---------|--------------------------|--------------------|----------------|------------------------------|--------------------|
| 1       | Ciclohexanona            | 95                 | 10             | 3.80                         | 100                |
| 2       | 4-t-butilciclohexanona   | 98                 | 24             | 2.48                         | 100                |
| 3       | 4-metilciclohexanona     | 95                 | 10             | 3.76                         | 100                |
| 4       | 3-metilciclohexanona     | 94                 | 24             | 2.56                         | 100                |
| 5       | 2-metilciclohexanona     | 43                 | 24             | 0.64                         | 100                |
| 6       | 2,6-dimetilciclohexanona | 27                 | 24             | 0.21                         | 100                |
| 7       | 2-ciclohexenona          | 75                 | 24             | 0.30                         | 98                 |
| 8       | Carvona                  | 16                 | 24             | 0.15                         | 81                 |
| 9       | Ciclopentanona           | 95                 | 10             | 3.92                         | 100                |
| 10      | Cicloheptanona           | 92                 | 10             | 3.75                         | 100                |
| 11      | Acetofenona              | 90                 | 24             | 2.01                         | 100                |
| 12      | Etilfenilcetona          | 76                 | 24             | 1.18                         | 100                |
| 13      | benzofenona              | 4                  | 24             | < 0.01                       | 100                |

Tabla 1. Reducción de cetonas con 2-propanol.

<sup>a</sup>Rendimiento; <sup>b</sup>Selectividad.

P-028

Fig. 1. Esquema mecanístico propuesto para el proceso MPV estudiado



- 1. M. A. Aramendía, Y. Avilés, V. Borau, J. M. Luque, J. M. Marinas, J. R. Ruiz, F. J. Urbano, J. Mater. Chem. 1999, 9, 1603.
- M. A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J. M. Marinas, J. R. Ruiz, F. J. Urbano, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 2002, 1122.

#### NUCLEACIÓN ESPONTANEA DE ZEOLITA BETA PURAMENTE SILICEA EMPLEANDO EL CATION N,N-DIBENCILDIMETILAMONIO COMO AGENTE DIRECTOR DE ESTRUCTURA

M. Arranz, R. García y J. Pérez-Pariente Instituto de Catálisis y Petroleoquímica. C/ Marie Curie Campus Cantoblanco. 28049-Cantoblanco.Madrid.Spain. e-mail; jperez@icp.csic.es

Se ha empleado el catión N,N-dibencildimetilamonio (DBDM) como agente director de estructura en la síntesis de varias fases zeolíticas pura sílice en medio fluoruro, Observándose que para concentraciones de DBDM en el gel de partida altas, se obtiene zeolita beta y materiales con estructura relacionada con la zeolita beta, mientras que para bajas concentraciones de catión en el gel, cristalizan fases con estructura relacionada con EU-1.

#### Introducción

La zeolita beta tiene un gran interés industrial como catalizador, es una zeolita de poro grande que posee un sistema tridimensional de canales y que normalmente cristaliza como un intercrecimiento de al menos dos polimorfos, originando un DRX característico. Uno de estos polimorfos, el polimorfo A, es quiral<sup>1</sup>, lo que añade interés al estudio estructural de esta zeolita. La síntesis de zeolita beta ha recibido mucha atención en estos últimos años y son muchos los intentos por obtener puro alguno de los polimorfos. La eventual obtención de uno de los polimorfos puros podría depender básicamente de una interacción favorable del agente director de estructura con la red, de manera que permita discriminar el crecimiento de uno de los polimorfos respecto de los otros, que en principio aparecen en proporciones prácticamente aleatorias. Recientemente se ha publicado la obtención del polimorfo C puro<sup>2</sup>. Han sido reportados recientemente un largo número de agentes directores de estructura que conducen a la cristalización de zeolita beta y materiales relacionados con beta<sup>3</sup>. El hidróxido de N,N-dibencildimetilamonio ha sido empleado para cristalizar zeolita beta pura sílice en geles con semillas<sup>4</sup>, pero la nucleación espontánea de la zeolita beta pura sílice en presencia de este catión aún no ha sido reportada.

#### Experimental

La composición molar de los geles de síntesis empleados es la siguiente:  $SiO_2$ : x DBDMOH: x HF: y DBDMCI: z H<sub>2</sub>O, donde x=0.4-0.54, y=0-0.3 y z=4-8. El gel se calentó estáticamente a T entre 135°C y 150°C para distintos periodos de tiempo. El sólido obtenido se recoge por filtración, lavado y secado. Las muestras se caracterizaron por DRX, análisis químico orgánico, ATG, SEM/EDS y RMN de estado sólido.

#### Resultados y Discusión

Se ha estudiado cómo afecta el contenido de catión DBDM en el gel de partida, así como otras condiciones específicas de síntesis, a la obtención de fases zeolíticas pura sílice. Para los contenidos de DBDM más altos x+y > 0.5, la fase obtenida presenta el difractograma típico de zeolita Beta. Sin embargo, cuando el contenido de catión en el gel es menor y la cantidad de agua mayor, Es decir, condiciones en las que se dificulta la nucleación, el difractograma de rayos X de la fase obtenida es similar al de una Beta normal, salvo que la reflexión a menor ángulo es muy intensa y estrecha (figura1). Esto sugiere, considerando las simulaciones hechas para los polimorfos A, B y C de la zeolita beta<sup>1</sup>, que esta fase está enriquecida en el polimorfo B. En este caso, los cristales presenta la forma característica de beta, de bipiramides truncadas, grandes y alargadas (longitud media ~30µm), con una inusual relación de aspecto de 3. En condiciones más favorables de nucleación, El DRX no muestra evidencia de enriquecimiento en polimorfo B, y la relación de
aspecto y tamaño medio del cristal disminuye. Para muy bajos contenidos de DBDM ( $x \le 0.4$ )y largos tiempos de cristalización, se observa una fase relacionada con la zeolita de poro medio, EU-1,que posee un sistema de poros unidireccional.



**Figura 1.** a) x=0.44, y=0, z=7.93, 15 d, 135°C b) x=0.44, y=0, z=7.93, 63 d, 135°C c) x=0.54, y=0, z=7.93, 31 d 140°C, d) x=0.54, y=0.16, z=4.62, 15 d, 150°C.

# Referencias

- 1. J.M.Newsam, M.M.Treacy, W.T.Koetsier and C.B.de Gruyter, Proc. R. Soc. London A, 1988, 420, 375.
- 2. Corma, A.; Navarro, M.T.; Rey, F.; Valencia, S, Chem. Commun. 2001,1486-1487.
- M.A.Camblor, P.A.Barret, M.J. Díaz-Cabañas, L.A.Villaescusa, M.Puche, T.Boix, E.Pérez and H.Koller, Microp. Mesop. Materials, 2001, 48, 11.
- 4. J.C. van der Waal, M.S.Rigutto and H. van Bekkum, Chem. Commun. 1994, 1241.

J. M. Campelo, J.M. Hidalgo,<sup>\*</sup> J. M. Marinas y A. A. Romero. Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Campus Universitario de Rabanales, Edificio Marie Curie (C3), E-14014, España.

Las propiedades ácidas superficiales constituyen un aspecto importante en la caracterización de catalizadores, debido al hecho de que las actividades catalíticas de muchos materiales pueden correlacionarse, directamente, con dichas propiedades.

La determinación cuantitativa del número y naturaleza de los centros ácidos superficiales, utilizando como moléculas sonda a la piridina y la 2,6-dimetilpiridina, y su correlación con los resultados de reactividad en la reacción modelo de conversión del 2-metil-3-butín-2-ol (1) nos ha permitido la evaluación del estado de desactivación de los catalizadores Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Los catalizadores Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> han sido suministrados por REPSOL-YPF. Los materiales estudiados han sido el catalizador fresco así como los utilizados durante diferentes periodos de tiempo en el proceso del reformado de naftas. Los materiales se denominan como Reform-X, donde X hace referencia al número de días aproximado de utilización en el reformado de naftas. Asimismo, se han caracterizado las propiedades ácidas superficiales de estos catalizadores sometidos a un tratamiento térmico previo, en atmósfera de hidrogeno a 723 K, (Reform-XP).

La acidez superficial se ha determinado por quimisorción de piridina (PY) y de 2,6-dimetilpiridina (DMPY) a 473 K (Tabla 1), utilizando la técnica cromatográfica de pulsos (2), y la técnica desorción térmica programada de piridina (323-973 K) (3). La naturaleza de los centros ácidos (Brönsted y/o Lewis) se ha llevado a cabo mediante las medidas cualitativas de la adsorción de piridina sobre los materiales objeto de estudio mediante los correspondientes espectros DRIFT. Por otra parte, se han utilizado el análisis termogravimétrico y térmico diferencial, y los experimentos a temperatura programada-espectrometria de masas (TP-MS) para determinar el intervalo de temperatura de trabajo y confirmar la naturaleza de la desactivación en los catalizadores de reformado (Figura 1).

|             | PY                 | DMPY               | X <sub>t</sub> | $S_A$     | $S_B$     | $\mathbf{S}_{\mathrm{ANF}}$ |
|-------------|--------------------|--------------------|----------------|-----------|-----------|-----------------------------|
| Catalizador | $(\mu mol g^{-1})$ | $(\mu mol g^{-1})$ | (% molar)      | (% molar) | (% molar) | (% molar)                   |
| Reform-0    | -                  | -                  | 21,9           | 62,8      | 26,6      | 10,5                        |
| Reform-8    | 77                 | 7                  | 12,4           | 70,5      | 20,1      | 9,3                         |
| Reform-131  | 14                 | 6                  | 8,5            | 64,7      | 20,3      | 15,0                        |
| Reform-204  | 21                 | 4                  | 5,5            | 56,7      | 24,0      | 19,2                        |
| Reform-335  | 16                 | 6                  | 4,8            | 72,5      | 9,3       | 18,1                        |
| Reform-0P   | -                  | -                  | 11,8           | 65,7      | 15,5      | 18,9                        |
| Reform-8P   | 72                 | 28                 | 12,3           | 69,6      | 5,2       | 25,2                        |
| Reform-131P | 54                 | 14                 | 7,3            | 60,2      | 8,8       | 31,0                        |
| Reform-204P | 53                 | 22                 | 5,8            | 63,0      | 8,0       | 29,0                        |
| Reform-335P | 14                 | 7                  | 3,7            | 62,0      | 3,1       | 34,9                        |

**Tabla 1.** Propiedades ácidas (frente a PY y DMPY a 473 K) y conversión total (Xt), selectividad molar al 3-metil-3-buten-1-ino ( $S_A$ ), al acetileno y a la acetona ( $S_B$ ) y a la 3-metil-3-buten-2-ona ( $S_{AVF}$ ) en la reacción del 2-metil-3-butin-2-ol a 473 K sobre los catalizadores Pt-Re/AbO<sub>2</sub>

La conversión del 2-metil-3-butín-2-ol se ha empleado como reacción test para la caracterización ácida y básica de los catalizadores Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Así, Lauron-Pernot y col. (1) proponen el mecanismo de reacción del 2-metil-3-butín-2-ol sobre los centros ácidos (a 3-metil-3-buten-1-ino y 3-metil-crotonaldehido) y sobre los centros básicos (a acetona y acetileno) del catalizador. Además, atribuyen la formación de la 3-hidroxi-3-metil-2-butanona y de la 3-metil-3-buten-2-ona, a la presencia, en la superfície del catalizador, de parejas de centros ácido-básicos, es decir, al carácter anfótero del catalizador. Los resultados obtenidos (Tabla 1) nos indican que hay un decrecimiento en la acidez superficial de los catalizadores con un mayor tiempo de utilización en el reformado de naftas. Además, no se observan cambios importantes en las selectividades a productos en la conversión del 2-metil-3-butín-2-ol, lo que nos sugiere un enmascaramiento no selectivo debido a depósitos de coque.

Por otra parte, la presencia de especies carbonáceas depositadas sobre los catalizadores  $Pt-Re/Al_2O_3$  se hace evidente en los experimentos TP-MS al detectarse la combustión de éstas en atmósfera oxidante a temperaturas superiores a 680 K (Figura 1). Además, los resultados mostrados en la Figura 1 nos indican que el estudio de los catalizadores  $Pt-Re/Al_2O_3$  desactivados debe realizarse a temperaturas inferiores a 723 K, y en atmósfera inerte o reductora.



**Figura 1.** Curvas TG y ATD (arriba) y experimentos a temperatura programada-espectrometria de masas del catalizador Reform-335. A) en atmósfera oxidante (aire, 50 mL/min) y B) en atmósfera inerte (Ar, 50 mL/min).

#### Bibliografía

- 1. H. Lauron-Pernot, F. Luck y J. M. Popa, Appl. Catal., 78, 213 (1991).
- 2. F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas y A.A. Romero, Appl. Catal., 104, 109 (1993).
- 3. J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas y A.A. Romero, Thermochim. Acta, 261, 175 (1995).

Subvencionado por la Dirección General de Investigación (Proyecto MAT2000-0474-P4-03), Ministerio de Ciencia y Tecnología y fondos FEDER.

# COMBUSTIÓN CATALÍTICA DE 2-BUTANONA SOBRE ÓXIDOS SIMPLES Y MIXTOS DE MANGANESO

N. Azpilikueta, A. Gil, L.M. Gandía Departamento de Química Aplicada, Edificio Los Acebos, Universidad Pública de Navarra, Campus de Arrosadía s/n 31006 Pamplona.

## Introducción

La combustión catalítica es una tecnología que está aplicada en una amplia variedad de procesos industriales para el control de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles, COVs. Esta tecnología alcanza niveles satisfactorios de destrucción a temperaturas relativamente bajas lo que conlleva una notable reducción de costes energéticos frente a la combustión térmica convencional. Por lo que respecta a los catalizadores empleados existen dos grandes grupos: los metales nobles y los óxidos de metales de transición, estos últimos pueden ser simples o mixtos. Ambos tienen ventajas e inconvenientes y su elección depende principalmente de la composición y propiedades físicas de las emisiones a tratar.

En esta comunicación se presentan los resultados obtenidos en la combustión catalítica de 2butanona sobre óxidos de manganeso, simples y tipo perovsquita con lantano y samario, tanto másicos como soportados sobre sílice.

# Parte experimental

Los catalizadores másicos se prepararon empleando el método de los citratos a partir de una disolución acuosa de ácido cítrico con una mezcla equimolar de  $Mn(NO_3)_24H_2O$  y el elemento lantánido, habiéndose obtenido este último por disolución previa del óxido ( $Sm_2O_3$  o  $La_2O_3$ ) en la cantidad estequiométrica de ácido nítrico. Las disoluciones se concentraron en un rotavapor hasta la obtención de un gel denso, el cual fue posteriormente secado durante 12 h a 343 K en una estufa de vacío. A continuación los sólidos se calcinaron en una mufla durante 4 h a 823 K (óxido simple) ó 1073 K (óxidos tipo perovsquita)

Los catalizadores soportados se prepararon mediante impregnación a volumen de poros. El soporte, SiO<sub>2</sub> (Aerolyst 350, 200-300  $\mu$ m) fue previamente calcinado en aire durante 4 h a 1123K. En el caso del óxido simple la disolución de impregnación consistió en una disolución de ácido cítrico con Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>4H<sub>2</sub>O y para los óxidos tipo perovsquita en una mezcla equimolar de Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>4H<sub>2</sub>O y el elemento lantánido. Las disoluciones se mantuvieron a ebullición durante 30 min. Tras la impregnación los sólidos se secaron durante 12 h a 343 K en una estufa de vacío y posteriormente fueron calcinados en aire durante 4 h a 828 K (el óxido simple) y 1073 K (los óxidos tipo perovsquita). El contenido nominal de manganeso fue del 6% en peso, en todos los casos.

Las fases presentes en los catalizadores fueron identificadas mediante difracción de rayos X en un difractómetro Siemens D-500. Los valores de superficie específica,  $S_{BET}$ , fueron determinados mediante adsorción a 77 K de kryptón (óxidos másicos) o adsorción de nitrógeno (catalizadores soportados) en un aparato ASAP 2010 de Micromeritics, mediante un procedimiento volumétrico estático. Los análisis de reducción en temperatura programada se realizaron en un equipo TPD/TPR 2900 de Micromeritics. El contenido en manganeso se determinó mediante espectroscopía de absorción atómica en un espectrofotómetro modelo 2100 de Perkin Elmer.

La combustión de 2-butanona se llevó a cabo en un reactor tubular de lecho fijo a presión atmosférica. Los catalizadores se diluyeron con vidrio (100-200  $\mu$ m) formando un lecho de 1 cm de longitud. La corriente de alimentación consistió en una corriente de aire con 600 ppm de 2-butanona. Todas las reacciones se realizaron con una relación  $W_{Mn}/F_{2-butanona}=0.65 g_{Mn}$  min/mmol en rampa de temperatura de 2,5 K/min. El análisis de la corriente de productos se realizó en un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 6890 conectado en línea.

# Resultados

La presencia de los siguientes óxidos:  $\alpha$ -Mn <sub>2</sub>O<sub>3</sub>; LaMnO<sub>3</sub> y SmMnO<sub>3</sub> tanto en los catalizadores másicos como en los soportados, se confirmó mediante difracción de rayos X. Los valores de superficie específica en m<sup>2</sup>/g fueron los siguientes: 18,6 (Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); 9,9 (LaMnO<sub>3</sub>); 13 (SmMnO<sub>3</sub>); 140 (SiO<sub>2</sub>); 134 (Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>); 86 (LaMnO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>) y 93 (SmMnO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>). El perfil de reducción en temperatura programada de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostró dos picos. El primero, a 625 K se puede relacionar con la reducción de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y el segundo pico, a 725 K con la reducción de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a MnO. En el caso de los óxidos mixtos tipo perovsquita, LaMnO<sub>3</sub> y SmMnO<sub>3</sub> se observaron picos a 1025 y 950 K respectivamente. El perfil de reducción de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> mostró dos picos a 620 y 746 K, al igual que el óxido másico Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los óxidos tipo perovsquita soportados, LaMnO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> y SmMnO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> presentaron picos de reducción a altas temperaturas 945 y 915 K, respectivamente, y también señales anchas en torno a los 790 K.

Las curvas de ignición obtenidas sobre los óxidos simples y las perovsquitas se presentan en las figuras 1 y 2, respectivamente. En la figura 1 se observa que las curvas de ignición obtenidas sobre  $Mn_2O_3$  y  $Mn_2O_3/SiO_2$  son muy similares. Si se comparan estos resultados con los obtenidos con las perovsquitas másicas se observa que con estas últimas se alcanza una conversión del 90% a temperaturas ligeramente menores, especialmente sobre SmMnO<sub>3</sub>. Las perovsquitas soportadas proporcionan el 90% de conversión de 2-butanona a temperaturasunos 100 K mayores que en el caso de los catalizadores másicos. La interpretación de estos resultados debe realizarse considerando que los diversos ensayos catalíticos se efectuaron con un mismo valor de la relación  $W_{Mn}/F_{2-butanona}$ . Por tanto, cabe esperar que las diferencias observadas en el comportamiento catalítico se deban en gran parte a la diferente superfície de fase activa expuesta en cada caso. En este sentido, los resultados obtenidos con las perovsquitas soportadas apuntan hacia una relativamente baja dispersión de la fase activa.



# Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación del presente trabajo por parte del Ministerio de Ciencia y Tecnología (MAT 2000-0985) y la Universidad Pública de Navarra (beca predoctoral de N. Azpilikueta)

# INFLUENCIA DE LA NATURALEZA DEL METAL NOBLE SOPORTADO (Rh, Pt) SOBRE LA REDUCCIÓN A BAJA TEMPERATURA DE UN ÓXIDO MIXTO DE Ce/Tb CON APLICACIÓN EN CATALIZADORES TWC

S. Bernal, G. Blanco, J. Callealta, M.A. Cauqui, A. Galtayries, J.M. Pintado y M.P. Yeste Departamento de Ciencia de los Materiales, Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Apartado 40. E-11510. Puerto Real (Cádiz) \* Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces, Ecole Nationale Supérieure de Chimie Paris. 11 Rue Pierre et Marie Curie, Paris (Francia)

En los últimos años los óxidos mixtos basados en el de cerio con estructura tipo fluorita, se han estudiado como materiales alternativos en la composición de sistemas catalíticos con aplicaciones en el control de la contaminación medioambiental. Entre dichos óxidos, los de Cerio/Terbio muestran propiedades particularmente interesantes, especialmente en cuanto a su capacidad para intercambiar oxígeno con el medio (1-2). Tanto el cerio como el terbio pueden presentar en sus óxidos los estados de oxidación +III y +IV, siendo el terbio bastante más reducible que el cerio. Una característica particular de los óxidos mixtos de este tipo es que por una parte, no se pueden reoxidar totalmente hasta dióxido (siempre quedará una fracción de Tb(III) sin reoxidar), y por otra, su grado de reducción depende de gran número de factores, tales como la temperatura o la presión parcial de oxígeno en el medio. Debido a esto, la caracterización del estado redox de dichos sistemas no se puede abordar por técnicas convencionales, como serían la oxidación en pulsos de oxígeno seguidas de Oxidación Térmica Programada (OTP) hasta alcanzar la estequiometría de dióxido, como se aplica en (3). Además, sería de gran interés poder contar con una técnica de caracterización que permita diferenciar el grado de reducción de cada uno de los lantánidos. Una técnica como la espectroscopía XPS, nos permitiría diferenciar los distintos estados de oxidación de ambos cationes de forma independiente. Para los elementos lantánidos, el pico de fotoemisión más intenso es el correspondiente a los niveles 3d. Sin embargo, cuando se trata de estudiar el nivel 3d del terbio (1241.2 eV) usando un espectrofotómetro de XPS convencional, las ánodos que incorporan dichos equipos (Al y/o Mg) no permiten realizar estos estudios de forma adecuada. Por esta razón, se ha optado por la aplicación de la técnica THE-XPS (Tunable High Energy X-ray Photoemission Spectroscopy), donde puede variarse la energía de la radiación X utilizada (4). En este caso, se ha usado una energía hv=3000 eV.

En el presente trabajo, se han estudiado tres muestras distintas: un óxido mixto CeTbO<sub>x</sub>, con una relación molar Ce:Tb igual a 80:20, y dos catalizadores, Pt/CeTbO<sub>x</sub> y Rh/CeTbO<sub>x</sub>, con una carga metálica del 1.0 y del 0.5% en peso, respectivamente. Antes de cada experimento, todas las muestras fueron pretratadas a 500°C en flujo de  $O_2(5\%)$ /He durante 1 hora, y enfriadas lentamente hasta 100°C. A partir de ahí, el enfriamiento se completa en flujo de He hasta temperatura ambiente. Dicho tratamiento permite obtener un estado de oxidación reproducible, bien definido y lo más elevado posible para cada muestra.

Sobre las tres muestras objeto de estudio se realizaron experimentos de Reducción Térmica Programada (RTP) en flujo de  $H_2(5\%)/Ar$ , de Desorción Térmica Programada (DTP) en corriente de He, y de OBC (Oxygen Buffering Capacity). En la figura 1 se recogen los experimentos de DTP realizados sobre las tres muestras. Para el óxido CeTbO<sub>x</sub> y el catalizador Pt/CeTbO<sub>x</sub> se observa un primer pico de reducción sobre unos 350°C, de forma que el proceso comienza a ser apreciable desde

los 200°C. Por el contrario, en el catalizador  $Rh/CeTbO_x$  los procesos de reducción se desplazan a una temperatura unos 150°C menor, lo que implica un importante aumento de la reducibilidad.



**Figura 1.-** Experimentos de DTP correspondientes a CeTbO<sub>x</sub> (A), Pt/CeTbO<sub>x</sub> (B) y Rh/CeTbO<sub>x</sub> (C)

Es interesante determinar cuál es el origen del oxígeno puesto en juego en el proceso de reducción global. Con este fin, se realizaron experimentos de THE-XPS sobre las muestras oxidadas, y reducidas a 475°C a vacío. El análisis de los espectros correspondientes al nivel Ce 3d, muestra que todo el Ce se encuentra como Ce(IV), tanto antes como después del tratamiento de reducción a vacío. El estudio del nivel Tb 3d (figura 2) mostró que la reducción observada es atribuible al terbio. La desaparición de Tb(IV) es correlacionable con la disminución de la intensidad del pico de fotoemisión centrado a 1251.5 eV (señalado en la curva C(b) con una flecha). La evolución de los espectros para las tres muestras está de acuerdo con lo observado en los experimentos de DTP, pudiendo comprobarse cómo, partiendo de grados de reducción similares (curvas a), la muestra Rh/CeTbO<sub>x</sub> es la que queda apreciablemente más reducida tras el tratamiento de reducción a vacío a 475°C (curvas b)



Figura 2.- Espectros THE-XPS correspondientes al nivel Tb 3d para CeTbOx (A), Pt/CeTbOx (B) y Rh/CeTbOx (C), oxidadas (curvas a) y reducidas a vacío a 475°C (curvas b)

## Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por la CICYT (proyecto nº: MAT-2002-02782)

# Bibliografía

- S.Bernal, G.Blanco, M.A.Cauqui, P.Corchado, J.M.Pintado y J.M.Rodríguez-Izquierdo, Chem Commun., (1997) 1545
- S.Bernal, G.Blanco, M.A.Cauqui, P.Corchado, J.M.Pintado y J.M.Rodríguez-Izquierdo, Stud. Surf. Sci. Catal., 116 (1998) 611
- S.Bernal, G.Blanco, J.J.Calvino, G.A.Cifredo, J.A.Pérez-Omil, J.M.Pintado y A.Varo, Stud. Surf. Sci. Catal., 246 (1994) 507
- 4) W.Drube, T.M.Grehk, R.Treusch, G.Materlik, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 88-91 (1998) 683

L. Casado, M. Urbiztondo, M.P.Pina, M. Menéndez, J. Santamaría Dpto. de Ingeniería Ouímica y T.M.A. Universidad de Zaragoza. 50009 Zaragoza. España

## Introducción

Las zeolitas son materiales cristalinos excelentes candidatos para su aplicación tanto en procesos de separación como de reacción, debido a su capacidad de reconocimiento molecular, sus propiedades de adsorción, su estabilidad y actividad intrínseca. La preparación de estos materiales en forma de capas finas sobre soportes porosos permite una operación en continuo manteniendo condiciones muy diferentes a ambos lados de la membrana zeolítica, ofreciendo por tanto posibilidades muy interesantes desde el punto de vista de aplicación industrial [1]. La zeolita tipo A, objeto de nuestro estudio, posee una estructura LTA con canales regulares de 0.35 nm en su forma potásica; ideales para separar hidrógeno de mezclas gaseosas no sólo por tamizado molecular sino también por el elevado coeficiente de difusión del H<sub>2</sub> [2] a través de los poros zeolíticos ( $4.5 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s frente a  $4 \cdot 10^{-11}$  cm<sup>2</sup>/s para el CO<sub>2</sub>). Sin embargo, la consecución de una membrana zeolítica continua y libre de defectos sobre soportes tubulares es tarea difícil dado el elevado contenido en aluminio de esta estructura [3]. Medidas de permporometría llevadas a cabo sobre estos sustratos, indican que aproximadamente un 25% del flujo total de permeación tiene lugar a través de poros con tamaños entre 2 y 10 nm. Para solucionar este problema se ha optado por una estrategia posterior a la síntesis propia de la membrana zeolítica que consiste esencialmente en el bloqueo de los defectos intercristalinos mediante un material selectivo por excelencia al H<sub>2</sub> como es el Paladio (Figura 1).



El efecto perseguido es doble: cerrar huecos intercristalinos mediante la deposición de Pd en la boca del poro defectuoso con la consiguiente disminución en el flujo de permeación de las especies gaseosas y aumentar la selectividad a H<sub>2</sub> ya que a través de los poros defectuosos reparados éste va a permear por el

mecanismo específico de solución-difusión. Las membranas compuestas Pd-zeolita así obtenidas constituyen una novedosa alternativa a las convencionales membranas densas de paladio con las ventajas de un menor coste, ya que el contenido en Pd es menor y, sobre todo, una mayor estabilidad frente a los ciclos de calentamiento y enfriamiento en presencia de hidrógeno.

## Metodología Experimental y Resultados

El bloqueo de los defectos intercristalinos presentes en la capa zeolítica se está llevando a cabo utilizando tres métodos diferentes: deposición química de vapores "CVD", impregnación-reducción in-situ, ambos utilizando compuestos orgánicos de paladio como precursores y filtración a vacío sobre las membranas zeolíticas de una suspensión estable de nanopartículas de paladio [4] en THF (tamaño medio de 3.3 nm) o de una microemulsión de paladio (tamaño comprendido entre 2 y 7 nm). En cualquiera de los procedimientos, la sensitización y activación previa de la membrana zeolítica con núcleos metálicos reduce notablemente el tiempo de inducción necesario para la posterior deposición de Pd.

La descomposición química de vapores "CVD" consiste en la sublimación del compuesto precursor y en la descomposición autocatalizada de los vapores generados sobre la superficie caliente de la membrana zeolítica produciéndose la deposición del paladio metal y la generación de subproductos orgánicos gaseosos que son evacuados mediante vacío. El sistema experimental utilizado consiste en una cámara de vidrio con dos zonas a diferentes temperaturas (ver Figura 2.A). En la primera de ellas se sitúa el precursor a la temperatura adecuada para producir su sublimación, los vapores obtenidos se transportan mediante un gas inerte a la segunda zona donde se encuentra la membrana tubular de zeolita cuyo lado interno está conectado a una bomba de vacío (0.1 mbar). Se han utilizado diversos precursores y por lo tanto, diferentes temperaturas de sublimación y descomposición, obteniéndose una selectividad en separación de mezclas  $H_2/CO_2$  en torno a 8 cuando se parte de hexafluoroacetilacetonato de paladio como precursor.

En la técnica de impregnación-reducción in situ denominada "IRIS" ambos lados de la membrana se encuentran bajo condiciones completamente diferentes (ver Figura 2.B). El lado de la capa zeolítica se barre continuamente con una corriente gaseosa rica en H<sub>2</sub> mientras que el lado opuesto se pone en contacto con una disolución precursora de Pd que penetra por capilaridad en el interior de la estructura porosa. La deposición preferencial de Pd<sup>o</sup> en los huecos intercristalinos de la capa zeolítica se debe fundamentalmente a que es en esta zona donde se produce la evaporación del disolvente orgánico por efecto de la temperatura y de un gradiente de concentración; además, de forma simultánea se produce la reducción in situ del ión Pd<sup>2+</sup> por el H<sub>2</sub> disuelto. Es una técnica muy versátil porque permite desplazar la interfase de la reacción y por tanto del bloqueo de defectos variando la temperatura, la concentración de la disolución, la presión total en ambos lados, el caudal de gas y/o su composición. En las membranas compuestas preparadas por IRIS se observa una disminución progresiva del flujo de permeación de N<sub>2</sub> conforme avanza el tiempo si bien las selectividades H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> máximas obtenidas son similares a las conseguidas por CVD.



El tercer método consiste, como su propio nombre indica, en la filtración en torta de las nanopartículas mediante una bomba de vacío mecánica. La capa zeolítica se pone en contacto con la suspensión, mientras que el lado opuesto es el evacuado; de esta forma se depositan las nanopartículas en los defectos intercristalinos con tamaños similares o superiores, quedando libres los poros zeolíticos. Entre las variables estudiadas destacar el modo de filtración utilizado ya sea continuo o discontinuo, la presión en el lado del líquido a filtrar y la presencia de agente surfactante en las microemulsiones. Este método es adecuado para utilizarlo a modo de siembra, si bien filtraciones sucesivas conllevan a valores de selectividad ideal  $H_2/C_3H_8$  en torno a 17.

Las membranas compuestas preparadas por cualquiera de los procedimientos descritos han de ser sometidas a un tratamiento térmico posterior para asegurar la eliminación de cualquier resto orgánico y la formación de Pd metal con un tamaño de grano adecuado. Si bien los valores de selectividad obtenidos hasta el momento no son lo suficientemente elevados para competir con las membranas comerciales densas de Pd, los resultados revelan una mejora con respecto a las membranas zeolíticas de partida debido a una progresiva disminución de los mesodefectos.

#### Referencias

- [1] Coronas, J., Santamaría, J. Separation & Purification Methods, 28(2), 127 (1999).
- [2] Barrer, R.M. Hydrothermal Chemistry of Zeolites. Academic Press, New York, (1982).
- [3] Morón, F., Pina, M.P., Urriolabeitia, E., Menéndez, M., Santamaría, J. Desalination 147, 425 (2002).
- [4] M.T. Reetz, M. Maase. Advanced Materials, 11(9), 773 (1999).

# FUNCIONALIZACIÓN DE RESINAS DE INTERCAMBIO SOPORTADAS. APLICACIÓN A LA REDUCCIÓN SELECTIVA DE CINAMALDEHÍDO

P-034

R. Cecilia<sup>1</sup>, H. Schoenfeld<sup>2</sup>, U. Kunz<sup>2</sup> y <u>L.J. Aleman</u>y<sup>1</sup> <sup>1</sup>Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias. Campus de Teatinos. Universidad de Málaga. E-29071 Málaga (España) <sup>2</sup>Institut für Chemische Verfahrenstechnik. Tech. Univ. Clausthal. Leibnizstra βe 17 D-38678 Clausthal-Zellerfeld (Alemania)

# Introducción y objetivo

En la actualidad el estudio de materiales para la síntesis de compuestos orgánicos asistida por polímeros está en desarrollo. Se incluyen en esta categoría aquellos constituidos por un soporte inorgánico de carácter macroporoso y conformado en forma de monolito cilíndrico y una fase polimérica funcionalizada (tipo resina de intercambio) que recubre la superficie interna de los poros del soporte. Esta fase puede ser activada mediante la introducción de especies ancladas iónicamente. La versatilidad en cuanto a posibilidades de activación, así como, la selectividad de los procesos convierten a éstos materiales en herramientas susceptibles de aplicación en la síntesis de compuestos de valor añadido y alta pureza.

En el presente trabajo se ha elegido como objetivo, el estudio del comportamiento de un monolito macroporoso de vidrio sobre el que se ha soportado una fase polimérica estireno-divinilbenceno; convertida posteriormente en una resina aniónica mediante el anclaje de grupos amina cuaternaria (trimetil-amina). Como ejemplo de aplicación, se ha seleccionado la reacción de reducción selectiva de cinamaldehído a alcohol cinamílico activando la resina mediante el anclaje de iones  $BH_4^-$ .

# **Experimental y Resultados**

La caracterización convencional de estos materiales ha sido realizada mediante SEM, BET, porosimetría-Hg y FT-IR. Los resultados revelan una mejora en los parámetros morfológicos y texturales de las partículas soportadas en relación con los resultados obtenidos para las resinas comerciales: Amberlite IRA 400 e IRA 900.

Con el objeto de intentar correlacionar las propiedades superficiales de los materiales y la reactividad de éstos, se realizaron un conjunto de pruebas de actividad tanto en procesos a flujo como en procesos por cargas. Las reacciones se realizaron a presión atmosférica y en un rango de temperaturas comprendido entre 298 y 333 K. La carga de borohidruro fue mantenida constante en un valor de 1 mmol/0'75g de polímero soportado, siendo el rango de concentraciones de reactivo en la fase fluida (cinamaldehído) cercano a la equimolecularidad (razones molares iniciales cinamaldehído/borohidruro de 0'5, 1'0 y 2'0). Registrándose la evolución temporal mediante cromatografía de gases.

En todos los casos se obtuvieron valores cercanos al 97 % en conversión de cinamaldehído y selectividad del 100%. Estos valores son comparables a los obtenidos, bajo las mismas condiciones, mediante reacciones por cargas utilizando las resinas comerciales tipo Amberlite. Sin embargo, el empaquetamiento (confinamiento) de dichas partículas en reactores de lecho fijo, para simular operaciones a flujo, produce una disminución considerable en los valores de conversión de cinamaldehído.

Adicionalmente, fue realizado un análisis de la reactividad *in-situ* utilizando espectroscopía FTIR. Los resultados obtenidos muestran que, existe diferente grado de interacción entre las diferentes especies en reacción y la fase polimérica, la necesidad de un disolvente protonado para una avance de la reacción (como el metanol) y que la reacción transcurre en la fase fluida; detectándose especies características de un mecanismo de reacción como el propuesto para este tipo de reacciones en fase homogénea.

# Conclusión

El material sintetizado y constituido por un soporte inorgánico no cristalino de carácter macroporoso sobre el que se ha soportado un material polimérico (estirenodivinil-benceno) conformado con una estructura tipo monolítico y que, finalmente, ha sido funcionarizado con iones con capacidad reductora (tipo borohidruro) permite la reducción selectiva con alta eficacia de cinamaldehído al correspondiente alcoholderivado, obteniéndose una mejora en el rendimiento neto en un proceso en régimen dinámico. El estudio mediante FTIR ha permitido establecer un mecanismo de reacción y el protagonismo del disolvente protonado que se utiliza como vehículo de la especie reactiva en la fase fluida.

# ESTUDIO DE LA INCIDENCIA DEL EMPLEO DE RADIACIÓN MICROONDAS EN LA SINTESIS DE SISTEMAS LAMINARES PRECURSORES DE ÓXIDOS MIXTOS CATALÍTICOS

P. Bentio, FM Labajos<sup>a</sup>, V. Rives Dtpo de Química Inorgánica. Universidad de Salamanca. 37008 Salamanca <sup>a</sup>E.T.S. de Ingeniería Industrial. 37700 Bejar. Salamanca.

Los óxidos mixtos obtenidos a partir de precursores tipo hidrotalcita han experimentado un gran desarrollo, en diversos campos, debido a su alta homogeneidad, posibilidad de control de la composición y resistencia a la sinterización. Uno de los campos de mayor expansión ha sido el de la catálisis heterogénea. El comportamiento de estos materiales catalíticos depende fuertemente de la "historia" de los óxidos, debido a la influencia que el proceso de síntesis y el protocolo de calentamiento ejercen sobre aspectos tan importantes como la superficie y la porosidad, o sobre la distribución de centros ácidos y básicos superficiales. Esta influencia puede, por tanto, ser parcialmente controlada variando la composición y/o el método de síntesis. La estructura de estos compuestos puede definirse como un apilamiento de láminas tipo brucita, Mg(OH)<sub>2</sub>, cargadas positivamente como consecuencia de la inclusión de cationes trivalentes, y aniones, que actúan neutralizando la carga, ubicados cada dos láminas. Actualmente se han empezado a emplear técnicas no convencionales para la preparación de estos materiales, una de ellas es el empleo de radiación microondas durante la etapa de síntesis, que permite obtener sólidos policristalinos de alta cristalinidad y gran homogeneidad de tamaño de partícula, en periodos de tiempo cortos, permitiendo, además, reproducibilidad de resultados.

En el presente trabajo se han preparado hidroxicarbonatos tipo hidrotalcita que contienen en sus láminas Zn, Ni y Al, que se utilizarán como precursores para la formación de catalizadores de Ni. A fin de realizar un estudio comparativo que nos permita conocer la influencia del empleo de radiación microondas en la síntesis, se prepararon dos grupos de muestras, uno en el que se incluyen los compuestos tipo hidrotalcita empleando métodos convencionales, que consiste en la coprecipitación a pH constante de los hidroxicarbonatos y posterior envejecimiento mediante tratamiento hidrotermal en bomba de digestión a 125 °C durante 3 días, y un segundo grupo en el que se empleó tratamiento hidrotermal microondas a 125 °C en periodos de tiempo de 180 y 300 minutos. Los sólidos preparados se han caracterizado utilizando difracción de rayos X, análisis químico, análisis térmico (DTA y TG), espectroscopías infrarroja y visible ultravioleta, microscopía electrónica(TEM) y adsorción/desorción de nitrógeno. Los óxidos mixtos de Ni se prepararon por calcinación a 550 °C durante 2 horas en un horno de mufla en atmósfera de aire. Los materiales finales se caracterizaron utilizando las técnicas antes indicadas a excepción del estudio de análisis térmico, a fin de ver la evolución sufrida por los precursores y la incidencia del método de síntesis en las propiedades de los materiales finales. Los resultados indican que los materiales obtenidos son, en todos los casos, compuestos tipo hidrotalcita de alto grado cristalino, debido al proceso de tratamiento hidrotermal, tanto convencional como hidrotermal microondas. Es de destacar el excelente comportamiento de estos materiales cuando se exponen a radiación microondas; además de obtenerse en pocas horas un material con cristalinidad equivalente al logrado usando tratamiento hidrotermal convencional durante tres días, tal y como se aprecia en la figura 1.





El sólido preparado usando microondas presenta microfotografías que indican que se trata de una muestra policristalina con una gran homogeneidad en el tamaño de partícula. Los valores de superficie específica de las muestras sometidas a microondas son, en todos los casos, sensiblemente mayores que los correspondientes a los sólidos de cristalinidad similar logradas por métodos convencionales. Por lo que respecta a la porosidad, todos los compuestos preparados presentan características mesoporosas, pero se detecta una distribución de tamaño de poro más homogénea para el caso de los preparados con tratamiento hidrotermal microondas. Los óxidos obtenidos tras calcinar a 550 °C presentan valores de superficie específica mayores que sus precursores laminares, debido a la formación de especies fundamentalmente amorfas. La porosidad evoluciona con un desarrollo hacia la formación de poros de menor tamaño. Estas variaciones son relativamente menores en las muestras obtenidas mediante empleo microondas.

# Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida del MCyT (proyecto MAT2000-1148-C02-01), Fundación Samuel Solórzano de la Universidad de Salamanca, y a la JCyL (`proyectos SA073/03 y SA030/03). PB agradece la beca de investigación de la JCyL.

# PROPIEDADES CATALÍTICAS DE UNA ZEOLITA NATURAL: ERIONITA

Maubert, A. M., Hernández P. I.

Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco. Av. San Pablo 180, Col. Reynosa Tamps. C.P. 022000, México, D.F. México. amf@correo.azc.uam.mx

# Resumen

Se han preparado diferentes formas de erionita natural, existente en yacimientos importantes del país, por intercambio iónico como soporte de níquel, se determinó la actividad catalítica en reacciones de hidrogenación de hidrocarburos. Se observó que la reducción del níquel depende de manera importante, de la modificación de la zeolita natural.

# Introducción

La utilización de las zeolitas como catalizadores está asociada a sus propiedades de tamiz molecular y de elevada acidez. En el caso de las zeolitas naturales, su empleo en catálisis se ve limitado por la variación de sus propiedades, aún cuando provengan del mismo yacimiento. Sin embargo una forma de obtener zeolitas con propiedades estables y homogéneas, es la modificación química por intercambio iónico. Por otro lado es importante señalar que la actividad catalítica puede caracterizar a las zeolitas naturales y las modificaciones a éstas.

Se utilizó erionita natural proveniente del yacimiento de Agua Prieta, Sonora, México; con un 85% de tenor en erionita y

# Materiales y Métodos

La erionita se trituro y tamizó a un tamaño de partícula de 20-30 mallas; se modificó por intercambio catiónico con solución de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 2N en una columna de recirculación por medio de una bomba peristáltica. Así mismo se modifico erionita con Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.5N). Los catalizadores se prepararon por impregnación con solución de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> al 2% en peso de níquel. Los catalizadores obtenidos se secaron a 120°C, se calcinaron a 450° C (4h) y se redujeron en corriente de H<sub>2</sub> a 500°C durante 18 h. Las pruebas de actividad emplearon un reactor diferencial acoplado a un cromatógrafo de gases; se introdujo una mezcla de H<sub>2</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, o bien de H<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> constante., las temperaturas de reacción se establecieron entre 100 y 350°C

Para determinar cada una de las especies presentes se utilizo un equipo Siemmens de difracción de rayos X. La determinación del área superficial y el volumen de poro de los materiales adsorbentes se llevó a cabo por medio de un equipo ASAP 2000 – Micromeritics.

# **Resultados y Discusión**

Tabla 1. Especies minerales determinadas por DRX y superficie específica

| muestra         | especie                    | % en peso | Sesp.   | Volumen                    |
|-----------------|----------------------------|-----------|---------|----------------------------|
|                 |                            |           | $m^2/g$ | de poro cm <sup>3</sup> /g |
| Zeolita Natural | ERIONITA                   | 82        | 450     | 0.19                       |
| de Agua Prieta  | Clinoptilolita             | 7         |         |                            |
| Sonora, México  | Feldespatos, cuarzo, micas | 11        |         |                            |

| % Si  | %                       | %Na   | %   | % K  | %  | %Mn  | %H <sub>2</sub> O  | Parámetro   | s de red   | %  |
|-------|-------------------------|---|---|--|--|--|--|---|--|--|
|       | Al                      |   | Ca  |  | Fe   |  |  | a (A)   | c (A)  | Ni   |
| 32.46 | 7.20                    | 1.8   | 1.7   | 2.3  | 0.7  | 0.7  | 17.5   | 13.26   | 15.12  |  |
|       |                         |   |   |  |  |  |  |   |  |  |
| دد    | دد                      | 0.2   | 0.1   | 1.75   | 0.7  | 0.1  | 18   | 13.24   |  |  |
|       |                         |   |   |  |  |  |  |   |  |  |
| دد    | "                       |   |   |  |  |  |  | 13.24   | 15.26  | 1.18   |
|       |                         |   |   |  |  |  |  |   |  |  |
| دد    | "                       |   |   |  |  |  |  |   | 15.23  | 0.90   |
|       |                         |   |   |  |  |  |  |   |  |  |
|       | % Si<br>32.46<br>"<br>" | % Si         %           Al         32.46           32.46         7.20           """""""""""""""""""""""""""""""""""" | % Si         %         %Na           A1         32.46         7.20         1.8           """""""""""""""""""""""""""""""""""" | % Si         %<br>Al         %Na         %<br>Ca           32.46         7.20         1.8         1.7           """""""""""""""""""""""""""""""""""" | % Si         %<br>Al         %<br>Ca         % K<br>Ca           32.46         7.20         1.8         1.7         2.3           "         "         0.2         0.1         1.75           "         "         -         -         -           "         "         -         -         -           "         "         -         -         - | % Si         %         %Na         %         % K         %           Al         Ca         Fe           32.46         7.20         1.8         1.7         2.3         0.7           "         "         0.2         0.1         1.75         0.7           "         "         Image: Calify the second se | % Si         %<br>Al         %<br>Ca         % K<br>Fe         %<br>Mn<br>Fe           32.46         7.20         1.8         1.7         2.3         0.7         0.7           "         "         0.2         0.1         1.75         0.7         0.1           "         "         Image: Simple state | % Si         %<br>Al         %<br>Ca         %<br>Fe         %<br>Mn         %H <sub>2</sub> O           32.46         7.20         1.8         1.7         2.3         0.7         0.7         17.5           "         "         0.2         0.1         1.75         0.7         0.1         18           "         "         Image: Calify the second secon | % Si         %         % Na         % Ca         % K         % Fe         % Mn         % H <sub>2</sub> O         Parametro a (A)           32.46         7.20         1.8         1.7         2.3         0.7         0.7         17.5         13.26           "         "         0.2         0.1         1.75         0.7         0.1         18         13.24           "         "         Image: California of the second seco | % Si         %         % Na         % Ca         % K         % Fe         % Mn         % H <sub>2</sub> O         Parametros de red a(A) c (A)           32.46         7.20         1.8         1.7         2.3         0.7         0.7         17.5         13.26         15.12           "         "         0.2         0.1         1.75         0.7         0.1         18         13.24           "         "         I |

 Tabla 2. Composición química de erionita natural y modificada

Tabla 3. Actividad catalítica con benceno (b), con propileno (p)

| Catalizador                                   | T° C | V (moles / g seg)         |
|---|------|---------------------------|
|   |      |                           |
| (b) Ni / E- NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> - Ca | 250  | 9.7 x 10 <sup>-6</sup>    |
| (b) Ni / E- NH4 <sup>+</sup>                  | 250  | 0.01 x 10 <sup>-6</sup>   |
| (p) Ni / E- NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> - Ca | 250  | 1160.7 x 10 <sup>-6</sup> |
| (p) Ni / E- NH4 <sup>+</sup>                  | 250  | 481.5 x 10 <sup>-6</sup>  |

De los resultados de los análisis se puede observar que la toba zeolitizada tiene un alto contenido de erionita natural además de que los espectros de DRX indican una gran cristalinidad y pureza. De la tabla 2 se puede observar la modificación de la zeolita por intercambio iónico, es interesante ver que el Fe no varía su composición y podría inferirse que está formando parte de la red cristalina. Se muestra además una superficie específica elevada para este tipo de materiales, lo que la hace interesante para su uso como soporte catalítico. De la variación de las dimensiones de la red cristalina se deduce que el intercambio del níquel se ha efectuado, sin embargo está por debajo del 2% esperado, en este aspecto cabe señalar que el níquel se introdujo mejor por intercambio iónico que por impregnación. Los resultados de la tabla 3 se obtuvieron al utilizar como reacciones test, la hidrogenación del benceno y la del propileno, de ellas se deriva que para ambas reacciones el catalizador intercambiado con CaNO<sub>3</sub>, muestra velocidades de reacción mayores. Los catalizadores de níquel soportado en erionita modificada con NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> no mostraron quimisorción, debido probablemente, a que los sitios ácidos generados no facilitan su reducción. De acuerdo a la literatura, la forma de coordinación del Ni influye en la reducción del mismo, además de que la fracción de Ni reducido puede alterarse por la cantidad de níquel intercambiable, por la temperatura de precalcinación o bien por el tipo de cationes coexistentes.

Al modificar la erionita con  $NH_4NO_3$ , se obtienen productos de reacción que indican una mayor función de desintegración y/o alargamiento de cadenas debida a los sitios ácidos más que a la función hidrogenante del Ní. En el caso del intercambio con CaNO<sub>3</sub>, se observan productos de hidrogenación parcial, lo que muestra una función hidrogenante del Ni.

# REDUCCION SELECTIVA DE NO<sub>X</sub> CON METANO EMPLEANDO PtCoFERRIERITA SOPORTADA EN MONOLITOS CERAMICOS

Alicia V. Boix, Juan M. Zamaro, Eduardo A. Lombardo, Eduardo E. Miró INCAPE (Inst. de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica) FIQ-UNL, CONICET Santiago del Estero 2654 – (3000) Santa Fe – Argentina. E-mail: emiro@fiqus.unl.edu.ar

## Introducción

La reducción catalítica selectiva (RCS) con metano, es una de las vías investigadas para eliminar los óxidos de nitrógeno provenientes de fuentes estacionarias, tales como centrales termoeléctricas [1]. La mayoría de los trabajos publicados reportan resultados utilizando metalzeolitas en polvo. Sin embargo para las aplicaciones prácticas es necesario soportar el material activo en monolitos cerámicos tipo panal de abeja para disminuir la pérdida de carga. En este trabajo se estudia el catalizador PtCoFerrierita en polvo y soportado en monolitos cerámicos. Se analiza la naturaleza de las especies de Co, los efectos de la adición de Pt, la temperatura de calcinación y la adición de SiO<sub>2</sub> como aglutinante.

# Experimental

Los catalizadores se prepararon mediante intercambio iónico de KFerrierita (Si/Al=6) con soluciones de cobalto y platino. El primer intercambio se realizó con 10 g de zeolita en 1L de solución de acetato de cobalto 0.025M, se agitó durante 24 hs, manteniendo la temperatura en 353K y el pH entre 5 y 6. Para obtener el catalizador bimetálico se realizó un segundo intercambio con una solución 0.0005M de Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> durante 24hs a temperatura ambiente. Monolitos de cordierita (400celdas/pulg<sup>2</sup>) fueron impregnados mediante sucesivas inmersiones en una suspensión acuosa con 30% de Co o PtCo-zeolita en agua. Luego de cada impregnación se sopló con aire la suspensión excedente. Se secaron en estufa a 393K y luego se calcinaron a 823K, durante 8hs. Se siguieron diversas rutas de preparación e incorporación de los metales activos y se analizó también el agregado de SiO<sub>2</sub> coloidal como agente aglutinante.

Los catalizadores en polvo y los soportados en monolitos se evaluaron en un sistema de flujo, con una alimentación de 1000 ppm NO, 1000 ppm  $CH_4$ , 2%  $O_2$  en He, con una velocidad espacial GHSV = 20000 h<sup>-1</sup>, calculada en ambos casos en función del volumen de polvo.

La caracterización de los sólidos se realizó mediante Reducción con temperatura programada (TPR) y Espectroscopía Laser Raman (LRS).

# Resultados y Discusión

La Fig. 1.A. muestra que el polvo bimetálico (PtCoFer) presenta mucho mejor selectividad a N<sub>2</sub> que los monolitos impregnados. Además cuando el polvo CoFer fue impregnado en la cordierita, calcinado a 823K, y luego intercambiado con platino (Pt/CoFer-M) no se observó cambios en la conversión de NOx a N<sub>2</sub> respecto al monolito CoFer-M. Por otra parte al impregnar directamente PtCoFer sobre el monolito y calcinar luego a 823K, el catalizador resultó muy poco selectivo a N<sub>2</sub>, siendo la oxidación de CH<sub>4</sub> completa a 773K. Solo cuando se preparó la suspensión de PtCoFer con agregado de 2% de SiO<sub>2</sub> se consiguió un monolito tan activo y selectivo como su polvo original.

Para verificar el efecto de la sílice se tomaron dos alícuotas de PtCoFer y solo a una se le incorporó 2% de SiO<sub>2</sub>. Luego de calcinar ambas muestras a 823K y reducirlas a 623K solo la bachada con sílice mantuvo una elevada selectividad a  $N_2$ . (Fig. 1.B)

Resultados de TPR muestran que el polvo CoFer calcinado a 673K tiene dos picos centrados a 507 y 893K. El primero es característico de óxidos de cobalto mientras que el segundo indica que el 65% de los iones cobalto estan localizados en posiciones de intercambio en la estructura de la Ferrierita. La relación  $H_2$ /Co es menor que 1, lo que indica que no todo el cobalto intercambiado se reduce.



La incorporación de 0.5% de Pt disminuye la temperatura a la que se reducen los iones de  $Co^{2+}$  y aumenta la fracción de cobalto reducido a baja temperatura. Las muestras bimetálicas calcinadas a 823K (con y sin SiO<sub>2</sub>) poseen casi un 50% de iones cobalto intercambiados que no se reducen en el intervalo de temperatura analizado, pero luego de usadas muestran perfiles muy diferentes. En la muestra PtCoFer usada (preparada sin SiO<sub>2</sub> y calcinada a 823K) todo el cobalto presente en el catalizador está en forma de óxido, el cual favorece la oxidación de metano, frente a la reducción de NO<sub>x</sub>. Mientras que cuando se adiciona SiO<sub>2</sub> aún un 43 % de los iones cobalto permanece en posiciones de intercambio. Los perfiles de reducción observados en los catalizadores monolíticos calcinados y usados mostraron un comportamiento cualitativo similar al del polvo.

El espectro LRS de PtCoFer en polvo muestra bandas en 690, 524 y 484 cm<sup>-1</sup> características de la fase  $Co_3O_4$ , y corresponde al PtCoFer en polvo que resultó no selectivo a  $N_2$  (antes de la reacción se calcinó a 823K y redujo a 623K) Sin embargo no se observan estas bandas con una menor temperatura de calcinación (623K). La presencia de  $Co_3O_4$  conduce a un catalizador no selectivo a  $N_2$ . Los espectros que corresponden a la muestra bimetálica con adición de SiO<sub>2</sub>, antes y después de usada, presentan solo una pequeña señal a 690 cm<sup>-1</sup>.

Cuando se analizaron los catalizadores monolíticos el comportamiento fue similar. En la muestra calcinada se observa un pico alrededor de los 640 cm<sup>-1</sup>, asignado a especies  $Co_xO_y$  altamente dispersas [2]. Luego de exponer este catalizador a las condiciones de reacción con 2% de agua, desaparece la banda a 640 cm<sup>-1</sup> y comienza a desarrollarse la señal principal de la fase  $Co_3O_4$ . En el monolito sin sílice agregado aparecen las tres bandas del  $Co_3O_4$ , de forma similar a lo observado en el polvo calcinado a 823K. La adición de sílice tanto en polvos como en monolitos limita la formación de la fase  $Co_3O_4$ , la cual perjudica la selectividad de  $NO_x$  a  $N_2$ .

## Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero de la UNL (programa CAI+D 2000), a la ANPCyT y al Programa CYTED (Proyecto V. 7 y Red V.C).

## Referencias

[1] Ohtusuka, H., Tabata, T., Okada, O., Sabatino, L.M.F. and Bellussi, G., Catal. Lett. 44 (1997) 265.

[2] Vuurman, M., Stufkens, D., Oskam, A., Deo, G. and Wachs, I., J. Chem. Soc., Faraday Trans., 92(17) (1996) 3259.

# SONOCATÁLISIS Y BASES SÓLIDAS. PREPARACIÓN DE IMIDAZOLES N-SUBSTITUIDOS VÍA ADICIÓN DE MICHAEL

V. Calvino-Casilda<sup>1</sup>, J. Díaz-Terán, A.J. López-Peinado<sup>1</sup>, R.M. Martín-Aranda<sup>1</sup>, S. Ferrera-Escudero<sup>2</sup> y C.J. Durán-Valle<sup>2</sup> <sup>1</sup> Dpto. de Química Inorgánica y Química Técnica. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED). Senda del Rey, 9. 28040-Madrid <sup>2</sup> Dpto. de Química Inorgánica. Facultad de Químicas. Universidad de Extremadura (UNEX). Avenida de Elvas s/n. 06071-Badajoz

# Introducción

Los carbones activos con propiedades básicas son catalizadores sólidos muy eficaces para la obtención de heterociclos nitrogenados diferentemente substituidos. Estos heterociclos son compuestos utilizados como intermediarios en la síntesis de fármacos con propiedades bactericidas y antivirales.

En los últimos años, los carbones alcalinos se han estado utilizando para catalizar reacciones de química fina ya que poseen elevadas áreas superficiales, estructura microporosa y una gran reactividad superficial. De esta manera, este tipo de materiales se presentan como catalizadores capaces de competir con otros usados de forma tradicional, como son las zeolitas, arcillas u óxidos soportados.

Más recientemente se ha desarrollado una tecnología en sí misma, para la activación de reacciones orgánicas catalizadas. Esta técnica se basa en la utilización de ondas de ultrasonidos y ha dado en llamarse *Sonocatálisis*. La activación ultrasónica conlleva un aumento en la velocidad de reacción y ofrece, también un aumento en el rendimiento.

Los efectos químicos de los ultrasonidos se atribuyen al fenómeno de la cavitación, que supone el colapso de las burbujas formadas durante la interacción entre un campo acústico adecuado y un sistema químico potencialmente reactivo. En el interior de las burbujas se localizan los reactivos que se encuentran sometidos a altas presiones y temperaturas, en donde las moléculas orgánicas se transforman en especies más reactivas, capaces de reaccionar con las moléculas de alrededor.

Cuando una de las fases es un sólido, los efectos ultrasónicos tienen, además varias ventajas adicionales, y este hecho es especialmente útil cuando el sólido actúa como catalizador.

El presente trabajo muestra el efecto positivo de la activación por ultrasonidos durante la adición de Michael entre imidazol y acrilato de etilo (Esquema 1), usando como catalizadores básicos dos carbones impregnados con sodio y cesio, respectivamente. A modo comparativo, se presentan también los resultados obtenidos bajo activación térmica convencional y se estudia la influencia de varios factores durante la reacción, como son la temperatura de reacción, cantidad de catalizador y catión alcalino empleado.

El empleo conjunto de la sonocatálisis y un carbón activado se presenta como un método alternativo, de gran utilidad, para la obtención de fármacos con propiedades terapéuticas de forma suave y poco contaminante.



Esquema 1. Adición de Michael entre imidazol y acrilato de etilo

# Experimental

Como material de partida se usó un carbón activo NORIT RX-1 EXTRA. Los catalizadores básicos se prepararon por intercambio iónico con la correspondiente disolución (2M) de cloruros de sodio y cesio durante 60 h a 353 K. La relación en peso líquido-sólido fue de 10. Las muestras se secaron durante 16 h a 383 K y se tamizaron con un tamaño de partícula inferior a 0.140 mm.

Las reacciones activadas térmicamente se realizaron en un reactor discontinuo en baño termostatizado y con agitación. La mezcla equimolecular de los dos reactivos (2.5 mmol) de imidazol y acrilato de etilo se mantuvo, en ausencia de disolvente, a la temperatura de reacción (303 y 323 K). Posteriormente se añadió el catalizador y la reacción se monitorizó por CG-MS entre 15 y 60 min.

# **Resultados y Discusión**

Los catalizadores fueron caracterizados por XPS, análisis térmico, medida de área superficial y pH.

La adición de Michael entre imidazol y acrilato de etilo se llevó a cabo con Na-Norit y Cs-Norit a distintas temperaturas. En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos a 323 K. Se observa que el orden de actividad de los carbones es Na-Norit<Cs-Norit.

La comparación entre activación térmica y activación ultrasónica indica que bajo activación ultrasónica la reacción de adición de Michael transcurre con mayores rendimientos a cualquier temperatura. Conversiones cercanas al 90% se alcanzan, usando Cs-Norit a 323 K, con selectividad del 100 % hacia el producto N-substituido. Este valor es del orden del 60 % si la actividad es térmica convencional.

# Tabla 1

Conversión (%) obtenida bajo activación térmica y ultrasónica. Adición de Michael entre imidazol y acrilato de etilo. Catalizadores: Na-Notit y Cs-Norit (0.1 g)

| Temp. (K) | Tiempo (min) | Ultrasonidos<br>Na-Norit | Cs-Norit | Térmico<br>Na-Norit | Cs-Norit |
|-----------|--------------|--------------------------|----------|---------------------|----------|
| 303       | 15           | 32                       | 40       | 19                  | 25       |
|           | 60           | 67                       | 89       | 48                  | 56       |
| 323       | 15           | 48                       | 67       | 31                  | 39       |
|           | 60           | 85                       | 99       | 64                  | 75       |

# TRANSFORMACIÓN DE n-PENTANO CON Ga/SAPO-11: MODELAJE COMPUTACIONAL – COMPORTAMIENTO EXPERIMENTAL

Yajaira Guillén<sup>1,2</sup>, Fernando Ruette<sup>1</sup>, Aníbal Sierraaltta<sup>1</sup>, Carmen M. López<sup>2</sup>, Marisela De Sousa<sup>2</sup>, Iván Campos<sup>2</sup>, Francisco Machado<sup>2</sup>, Marcos Rosa-Brussin<sup>2</sup>. <sup>1</sup>Instituto Venezolano de Investigación Científicas, IVIC. Venezuela. <sup>2</sup>Escuela de Química, Fac. Ciencias, U.C.V. Venezuela.

# Resumen

Tomando en cuentas las limitaciones ambientales originadas por la presencia de compuestos orgánicos volátiles (COV) en las áreas muy pobladas, en especial nparafinas y n-olefinas de cadena corta y del ozono antropogénico, hacen que las parafinas ramificadas sean el componente preferido de las gasolinas.

En la petroquímica ha cobrado gran importancia el desarrollo de catalizadores que permitan transformar los alcanos lineales en alquenos o alcanos ramificados.

Dado el excedente de  $C_5$  presente en la refinerías, se hace importante la conversión de esta fracción en otros productos más valiosos. Entre las posibles alternativas para la transformación de estas corrientes está la deshidroisomerización de n-pentano, para la producción de isopentenos y la hidroisomerización de isopentano. Un esquema simplificado de esta reacción está representado en la figura.



Esquema para la conversión de n-pentano a iso-penteno, en dos pasos y en un solo paso.

Con anterioridad hemos estudiado la deshidroisomerización de n-butano con tamices moleculares tipo aluminofosfato, obteniendo resultados sastifactorios para

sólidos SAPO-11 con Ga soportados, por locual se ha hecho extensivo este estudio para el n-pentano [1,2].

En este trabajo se realizaron cálculos químico-quánticos utilizando metodologías semiempíricas, sobre un modelo de SAPO-11 para estudiar las interaciones de un protón con un anillo T10 de la estructura modelo, a fin de localizar el sitio ácido-Brönsted. Igualmente se estudia las interacciones de H-SAPO-11 y SAPO-11 con [Ga-O]<sup>+</sup>. Los resultados muestran que la posición óptima dentro de un anillo T10 está más controlada por un mecanismo HOMO-LUMO que por efectos electroestáticos. Se muestran los factores geométricos, las cargas y energías de reacción.

También se estudia la etapa de reducción del  $Ga^{3+} \rightarrow Ga^+$  en presencia de H<sub>2</sub>. Luego se efectuán cálculos para cuando la molécula de pentano interactúa con Ga-SAPO-11. Se produce el craqueo del hidrocarburo en dos fragmentos, C<sub>2</sub> y C<sub>3</sub>.

Luego el sistema catalítico se complica, introduciendo en el modelo dos y tres átomos de galio por etapa. Para ello se genera una isla adicional de sílice intercambiando 4Si por 3P y 1Al. De ese modo se calcula el AH<sub>f</sub> para la introducción de Ga<sub>2</sub>O. Se sigue desarrollando el modelaje con la interación del n-pentano, ahora en dos situaciones diferentes, la primera donde se tienen distancias de equilibrios entre el C<sub>5</sub> y el agregado, y un segundo escenario en el cual las distancias son inferiores a las del equilibrio, producidos por lo choques térmicos. En este último caso se encuentra que el oxígeno del Ga<sub>2</sub>O<sup>+</sup> sustrae un H del C(2) y uno de los Galios interactúa con el C(2) incrementándose así la distancia C(1)-C(2).

Paralelamente, los ensayos experimentales muestran que la transformación del pentano en presencia del catalizador 0,5%Ga / SAPO-11 produce productos de craqueos con una relación olefina/parafina cercana al valor 1.

# Referencias

[1] Francisco J. Machado, Carmen M. López, Iván Campos, Adrián Bolívar, Simón Yunes, Applied Catalysis A: General 226 (2002) 241-252.

[2] H. Soscún, J. Hernández, O. Castellano, F. Arrieta, F. Ruette, A. Sierraalta, F. Machado, M. Rosa-Brussin, J. Molecular Catalysis A: Chemical 3591 (2002) 1-10.

# EFECTO SINÉRGICO DE LA OZONACIÓN Y LA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA EN LA ELIMINACIÓN DE CIANURO LIBRE EN DISOLUCIÓN ACUOSA

<u>María D. Hernández-Alonso<sup>1</sup></u>, Fernando Fresno<sup>1</sup>, Juan M. Coronado<sup>1</sup>, A. Javier Maira<sup>1</sup>, Javier Soria<sup>1</sup> y Vincenzo Augugliaro<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/Marie Curie s/n, Cantoblanco, 28049 Madrid. <sup>2</sup>Dipartimento di Ingegneria Chimica dei Processi e dei Materiali, Universidad de Palermo, Viale delle Scienze, 90128 Palermo, Italia.

La fotocatálisis heterogénea con óxidos semiconductores se encuadra dentro de los procesos de oxidación avanzada que pueden ser empleados en la eliminación de contaminantes en efluentes industriales [1, 2]. La fase anatasa del TiO<sub>2</sub> se considera uno de los materiales más adecuados para la eliminación de contaminantes en fase acuosa mediante procesos fotocatalíticos, debido principalmente a su elevada actividad y estabilidad en agua bajo irradiación [1, 2]. Otros procesos para el tratamiento de aguas residuales están basados en la adición de sustancias fuertemente oxidantes al medio de reacción, tales como peróxido de hidrógeno, iones persulfato o reactivos de tipo Fenton [3]. El ozono (O<sub>3</sub>) es también un potente oxidante, usado para favorecer la mineralización de contaminantes orgánicos en aguas residuales sin generar residuos adicionales [4]. El uso de ozono en combinación con un fotocatalizador y radiación UV también ha demostrado ser eficiente para el tratamiento de sustancias de difícil eliminación [3, 5].

En el presente trabajo, se ha combinado la fotocatálisis heterogénea y el tratamiento con ozono para la oxidación de cianuros libres disueltos en agua (iones CN<sup>-</sup>) en presencia de distintos catalizadores comerciales de TiO<sub>2</sub>. Los objetivos principales del estudio son: (a) comprobar el efecto sinérgico del ozono y la fotocatálisis; y (b) determinar la influencia del ozono en la cinética del proceso de fotodegradación. Con este fin, se realizaron experimentos de foto-oxidación de cianuro con cuatro catalizadores comerciales, sin someterles a ningún tratamiento previo: Degussa P25 (80% anatasa, 20% rutilo, área superficial BET de 50 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, tamaño de cristal de 23 nm), TiO<sub>2</sub> BDH (100% anatasa, área superficial BET de 300 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, tamaño de cristal de 78 nm), Hombikat UV 100 (100% anatasa, área superficial BET de 300 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, tamaño de cristal de 7 nm). Los experimentos de reactividad se llevaron a cabo en un fotorreactor de pyrex provisto de una lámpara de Hg sumergida. Como reactivos oxidantes se utilizaron aire (20% oxígeno, Air Liquide) o una mezcla ozono-aire (1550 ppmv de ozono). Para el seguimiento de la reacción se tomaron muestras a distintos intervalos de tiempo y se determinó de forma cuantitativa la concentración de CN<sup>-</sup> mediante un electrodo de ion selectivo (ORION, modelo 94-06, límite de detección de 0.01 ppm).

En presencia de ozono contribuyen a la reacción global de degradación de cianuro diversos mecanismos de reacción paralelos: (i) oxidación homogénea por ozono; (ii) reacción catalítica heterogénea por ozono; (iii) degradación fotocatalítica con oxígeno; y (iv) degradación fotocatalítica con ozono. La velocidad de oxidación de cianuro por fotocatálisis heterogénea mejora cuando se emplea como oxidante una mezcla de ozono y oxígeno. Un modelo cinético basado en las ecuaciones de Langmuir-Hinshelwood describe adecuadamente los resultados fotocatalíticos obtenidos y proporciona los valores de las constantes cinéticas y de adsorción de las reacciones catalíticas y fotocatalíticas que contribuyen a la oxidación de cianuro.



**Fig. 1. (a)** Evolución de la concentración de cianuro con el tiempo en la reacción con O<sub>3</sub> y radiación UV para los cuatro catalizadores empleados. La línea continua representa el modelo cinético L-H; **(b)** Valores de las constantes cinéticas para los distintos catalizadores en distintas condiciones.

En las condiciones experimentales empleadas la reacción tiene lugar a una velocidad apreciable, hasta alcanzar concentraciones inferiores al límite de detección de cianuro libre. En la figura la podemos ver los resultados de fotoactividad obtenidos en presencia de O<sub>3</sub> para los cuatro materiales. Como puede observarse, los catalizadores de TiO<sub>2</sub> de Hombikat y Mikroanatas presentan una menor actividad en la foto-oxidación de CN<sup>-</sup> que la obtenida con los catalizadores Degussa P25 y BDH. Los resultados muestran que, en este caso, una mayor área superficial del material no parece beneficiar el proceso fotocatalítico.

Con el objetivo de obtener más información sobre la interacción del ozono con la superficie de los catalizadores  $TiO_2$ , se llevó a cabo un estudio de EPR de la adsorción de  $O_3$  tanto en la oscuridad como durante la irradiación con luz UV. Estos resultados indican que el ozono interacciona fuertemente con el  $TiO_2$ , conduciendo principalmente a la formación de radicales ozónido.

## Referencias

- D. F. Ollis, H. El-Ekabi (Eds.), Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Elsevier Science Pu., New York 1993.
- [2] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, TiO<sub>2</sub> Photocatalysis. Fundamentals and Applications, BKC Inc., Tokyo 1999.
- [3] E. Piera, J. C. Calpe, E. Brillas, X. Domènech, J. Peral, Appl. Catal. B: Environ. 27 (2000) 169.
- [4] S. Ted Oyama, Catal. Rev.-Sci. Eng. 42 (2000) 279.
- [5] M. D. Hernández-Alonso, J. M. Coronado, A. J. Maira, J. Soria, V. Loddo, V. Augugliaro, Appl. Catal. B: Environ. 39 (2002) 257.

# DESARROLLO DE CATALIZADORES NO TÓXICOS PARA LA GENERACIÓN DE HIDRÓGENO

Genira Carneiro de Araujo, Débora Correia dos Santos, Alcineia Conceição Oliveira, Maria do Carmo Rangel Grupo de Estudos em Cinética e Catálise. Instituto de Química. Universidade Federal da Bahia, Campus Univ. de Ondina. 40170-29. Salvador, Ba, Brasil. E-mail: mcarmov@ufba.br

## Introducción

La conversión de monóxido a dióxido de carbono, en presencia de vapor de agua (WGSR) se utiliza para maximizar la producción de hidrógeno y disminuir el nivel de monóxido de carbono de la corriente gaseosa resultante del reformado de gas natural. Para obtener velocidades económicamente viables, la reacción se lleva a cabo en dos etapas. La primera ocurre en el rango de 350-450°C y es llamada reacción de HTS (*High Temperature Shift*) y la segunda, en el rango de 180–230°C, que se conoce como reacción de LTS (*Low Temperature Shift*). Los catalizadores comerciales utilizados en la reacción de HTS son sólidos basados en hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), con óxidos de cromo y cobre, que son reducidos *in situ* para formar la magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), que es la fase activa<sup>1</sup>. Debe evitarse la formación de hierro metálico, que puede catalizar reacciones no deseables y causar daños al reactor y al catalizador. Por ello, existe la necesidad de buscar sistemas alternativos no tóxicos y con mayor resistencia a la reducción. Con el fin de obtener sólidos con esas características, en este trabajo fue evaluado el efecto del contenido de hierro sobre las propiedades catalíticas de materiales mesoporosos del tipo FeMCM-41, en la reacción de HTS. Para evaluar la resistencia de esos materiales a la reducción, la actividad de los catalizadores fue medida en condiciones de bajo contenido de vapor de agua, en relación a los procesos industriales.

## Experimental

Las muestras de MCM-41 fueron obtenidas a través de geles de síntesis, que contenen sílica Aerosil, hidróxido de tetrametilamonio y bromuro de cetiltrimetilamonio, que fueron envejecidos durante 2 horas, bajo agitación y sometidos a tratamiento hidrotérmico, durante 20 horas, a 140°C. El producto fue calcinado a 550°C durante 1 h con nitrógeno y, luego, durante 7 horas con aire. Posteriormente, fue dispersado en una disolución 1 M de nitrato férrico, permaneciendo bajo agitación por 24 horas. Tras centrifugar y lavar con agua, el sólido fue secado a 100°C y calcinado en las mismas condiciones, obteniéndose la muestra FeMCM41-1M. El mismo procedimiento fue usado para obtener las muestras FeMCM41-2M y FeMCM41-3M, a través de impregnación con disoluciones 2 M y 3 M de nitrato férrico, respectivamente. Fue preparada, también, una muestra de hematite, que se usó como referencia. Las muestras fueron caracterizadas por FTIR, análisis químico (ICP/AES), análisis térmico (DTA, TGA), isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K, difracción de rayos X (XRD) y reducción a temperatura programada (TPR). Los catalizadores fueron evaluados en la reacción de HTS, empleándose un test microcatalítico, operando a  $370^{\circ}$ C y 1 atm, usando una relación vapor/gas de proceso = 0,4, que es un valor más bajo que aquel empleado en procesos industriales (0,6). Como gas de proceso, se usó una mezcla constituida por 10% CO, 10% CO<sub>2</sub>, 18% N<sub>2</sub>, 60% H<sub>2</sub> y trazas de argón y metano.

## **Resultados y Discusión**

Los catalizadores nuevos presentaron el patrón de XRD de la MCM-41 y del hematite, que se transformó en magnetita durante la reacción de HTS. El método de impregnación permitió la

incorporación de elevadas cantidades de hierro en la MCM-41 (Tabla 1). Las áreas superficiales específicas disminuyeron con el aumento del contenido de hierro y durante la reacción de HTS, con excepción de la muestra FeMCM41-3M. Esto indica que hubo coalescencia de partículas, produciendo la sinterización del sólido, que permaneció con el mismo volumen de poros (Tabla 1). En todos los casos fue obtenida una isoterma de tipo IV, característica de materiales con mesoporos uniformes. Los catalizadores presentaron perfiles de reducción similares, pero la muestra FeMCM41-3M mostró una mayor resistencia a la producción de hierro metálico. Todos los catalizadores fueron activos en la reacción de HTS. La MCM-41 no fue activa, lo que indica que las especies de hierro constituyen la fase activa de la reacción. La actividad aumentó con el contenido de hierro en las muestras. El catalizador más activo (muestra FeMCM41-3M) presentó un valor de actividad superior al de una muestra comercial, constituida por hematite conteniendo cromo y cobre  $(a = 13 \times 10^{-7} \text{ mol.g}^{-1} \text{ s}^{-1})$ . La mayor actividad de ese catalizador, en relación con las demás muestras, puede ser atribuida al mayor contenido de hierro, lo que genera un mayor número de centros activos. Comparando ese material con el óxido de hierro puro y con el catalizador comercial (catalizadores másicos), se puede concluir que las especies  $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  son catalíticamente más activas en la estructura de la MCM-41 que en la forma de magnetita, fase activa de los catalizadores másicos de óxido de hierro. De esa manera, el catalizador soportado presenta una actividad catalítica superior a los másicos, a pesar de poseer menor cantidad de hierro.

# Conclusiones

La impregnación de hierro en la MCM-41 lleva a la formación de sólidos con áreas superficiales específicas más bajas que la MCM-41 y constituidos por hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) soportada. Durante la reacción de HTS, esos materiales producen magnetita. Esos catalizadores son más activos que la hematite no soportada. El aumento del contenido de hierro aumenta la actividad de los catalizadores y el sólido con una cantidad de hierro superior (muestra FeMCM41-3M) es más activo que una muestra comercial. Esto puede atribuirse a la estabilización de iones Fe<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup> en su estructura y a su resistencia a la reducción.

| Muestras                         | % Fe  | $\frac{\text{Se}}{(\text{m}^2.\text{g}^{-1})}$ | Se*<br>(m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) | Volumen de<br>mesoporos (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> ) | $a \ge 10^7$<br>(mol.g <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ) |
|----------------------------------|-------|--|---|---|---|
| FeMCM41-1M                       | 10,50 | 617  | 377                                       | 0,48  | 6,1   |
| FeMCM41-2M                       | 15,81 | 478  | 366                                       | 0,48  | 8,2   |
| FeMCM41-3M                       | 20,20 | 330  | 330                                       | 0,48  | 16  |
| α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 70,66 | 27   | 9   |   | 1,6   |

 Tabla 1. Características de los catalizadores obtenidos.

\* Catalizador usado

1. D. S. Newsome Catal. Rev- Sci. Eng. 1980, 21, 275.

# NUEVOS CATALIZADORES BIMETÁLICOS (PtPd, PtMo) SOPORTADOS SOBRE Zr-MCM-41 PARA REACCIONES DE HIDROGENACIÓN

M.C. Carrión<sup>1</sup>, F.A. Jalón<sup>1</sup>, B.R. Manzano<sup>1</sup>, D. Eliche Quesada<sup>2</sup>, P. Maireles Torres<sup>2</sup>, E. Rodríguez Castellón<sup>2</sup> y A. Jiménez López<sup>2</sup> <sup>1</sup>Facultad de Químicas, Universidad de Castilla La Mancha, Avda. Camilo José Cela, 10, 13071 Ciudad Real <sup>2</sup>Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, 29071 Málaga

En los últimos años, la hidrogenación de compuestos aromáticos policíclicos se ha convertido en una etapa clave en la industria del refino del petróleo, ya que la legislación medioambiental está imponiendo normativas cada vez más restrictivas respecto a la calidad de los combustibles. Además, se puede incrementar el índice de cetano mediante la reducción del contenido en aromáticos y en azufre de los combustibles, lo cual conlleva también una mejora de las características de combustión y una disminución de la emisión de partículas de hollín y de SO<sub>2</sub> en los gases de escape. De aquí la necesidad de catalizadores que sean tanto tiorresistentes como capaces de hidrogenar parcial o totalmente los hidrocarburos aromáticos presentes en combustibles diesel [1-3].

Por otra parte, la hidrogenación de nitrilos en fase gas es un método alternativo para la obtención de aminas en presencia de catalizadores metálicos soportados, en sustitución de los métodos clásicos en fase líquida y a altas presiones de hidrógeno [4-6].

En esta comunicación se exponen los resultados relativos a la síntesis, caracterización y comportamiento catalítico de nuevos catalizadores de hidrogenación basados en PtPd y PtMo soportados sobre sílice mesoporosa dopada con circonio (1 y 2% en peso de contenido metálico total). Se ha estudiado la influencia del precursor bimetálico sobre el comportamiento catalítico empleado complejos heterobimetálicos y clusters, y sales inorgánicas clásicas. La elección de compuestos organometálicos como precursores de catalizadores bimetálicos radica en la potencial mejora del grado de mezcla de los elementos metálicos después de su descomposición térmica. Los catalizadores preparados se han caracterizado mediante DRX, adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, DTP-NH<sub>3</sub>, RTP-H<sub>2</sub>, quimisorción de H<sub>2</sub> y XPS.

Estos catalizadores se han ensayado en la reacción de hidrogenación y apertura de tetralina en un reactor de lecho fijo y en continuo a 6.0 MPa de H<sub>2</sub> y a T= 275-350 °C. Previo al test catalítico los materiales se redujeron *in situ* a 400°C. Los productos mayoritarios son *trans*- y *cis*- decalinas, con mínima producción de productos de apertura de anillo (CC). La tiorresistencia de estos catalizadores se ha evaluado introduciendo en el flujo de alimentación 300 y 1000 ppm de dibenzotiofeno (DBT).

Respecto a la hidrogenación de acetonitrilo, ésta se ha estudiado en fase gas usando un reactor tubular de vidrio Pyrex a presión atmosférica. La alimentación gaseosa consistió en un flujo de H<sub>2</sub>-Acetonitrilo con un 6.3 mol% de acetonitrilo. Los gases de salida se analizaron con un cromatógrafo de gases, equipado con un detector de ionización de llama, conectado a la salida del reactor. Los productos obtenidos fueron etilamina (EA), dietilamina (DEA), trietilamina (TEA) y metano (CH<sub>4</sub>).

Los datos de caracterización estructural y textural indican que la fase activa se encuentra bien dispersa sobre el soporte mesoporoso, ya que tanto los difractogramas de Rayos X como los datos de superficie específica BET son muy similares a los del soporte.

Los catalizadores de PdPt y PtMo, con el 2% en peso de metal, tienen una actividad muy elevada en la hidrogenación de tetralina, incluso a 275 °C, con selectividad prácticamente total hacia decalinas. La estabilización de la conversión es rápida (2-3 horas), y no existe desactivación con el tiempo. Sin embargo, el rendimiento en productos de apertura de anillo es casi nula.

Respecto al catalizador de PdPt con el 1% de metal, aunque a baja temperatura alcanza conversiones cercanas al 100%, a 350 °C sufrió una severa desactivación, llegando a estabilizarse la conversión al 35 % en 7 horas. Esto se debe al depósito de coque sobre los sitios activos metálicos, como se ha comprobado por análisis elemental de CNH.



Figura 1. Variación de la conversión de tetralina y el rendimiento hacia cis-, trans-decalinas y productos de craqueo (cc) en función de la cantidad de DBT en el flujo de alimentación

Respecto a los estudios de tiorresistencia, se puede observar en la Figura 1 que la adición de DBT en el flujo de alimentación apenas influye en la conversión de tetralina a 315°C sobre el catalizador de PdPt (2%, impregnación convencional), pero los rendimientos hacia decalinas y productos de craqueo se ven afectados por la presencia de azufre.

Este excelente comportamiento como catalizadores hidrogenantes de estos sistemas bimetálicos soportados sobre sílice mesoporosa dopada con circonio, nos ha llevado a evaluar su actividad en la hidrogenación de acetonitrilo en fase gas. Así, se ha observado que presentan buenas conversiones a 135°C y una selectividad prácticamente total hacia trietilamina. Además, existe un mayor dependencia del tipo de precursor que en el caso de la hidrogenación de tetralina. En todos los casos, a diferencia de los catalizadores monometálicos, apenas se observa desactivación de los catalizadores bimetálicos.

## Referencias

- [1] M. Absi-Halabi, A. Stanislaus y H. Qabazard, Hydrocarbon Process 76 (1997) 45.
- [2] A. Stanislaus y B.H. Cooper, Catal. Rev. Sci. Eng. 36 (1994) 75.
- [3] B.H. Cooper y B.L.L. Donnis, Appl. Catal. 137 (1996) 203.
- [4] M. Arai, Y. Takada, T. Ebina, M. Shirai, Appl. Catal. A: General 183 (1999) 365.
- [5] Y. Huang, W.M.H. Sachtler, J. Catal. 188 (1999) 215.
- [6] F. Medina Cabello, D. Tichit, B. Coq, A. Vaccari, N.T. Dung, J. Catal. 167 (1997) 142.

# ANÁLISIS COMPARATIVO DE SISTEMAS, CONTENIENDO BORO, PARA LA FOTODEGRADACIÓN DE FENOL EN AGUA

M. C. Ramírez, J. A. Abril, C. Cabrera, M. Noguera, M.A. Larrubia, L. J. Alemany Dpto. Ingeniería Química. Facultad de Ciencias. Campus de Teatinos s/n, 29071 Universidad de Málaga. e-mail: luijo@uma.es

# Introducción

La fotocatálisis, es un método eficaz en la degradación de contaminantes orgánicos en efluentes líquidos y gaseosos. Se basa en el aprovechamiento de la fracción más energética de la radiación ultravioleta-visible en presencia de un semiconducor, siendo el más empleado el óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>).

En este trabajo se presentan los resultados de la capacidad de fotodegradación de fenol en agua con catalizadores modificados mediante la incorporación de boro y activados mediante irradiación con microondas. Se presenta también un estudio preliminar del mecanismo de adsorción de fenol sobre los catalizadores sintetizados.

# Experimental

El óxido de titanio, usado como soporte, se obtuvo mediante precipitación de tricloruro de titanio con hidróxido de amonio hasta neutralización a pH=8. El precipitado, después de filtrado y lavado, se secó a 373 K durante 24 horas. El boro, en distinta carga (1-18% w/w) se incorporó sobre el óxido de titanio utilizando como precursor el trimetilborato. Asimismo, se utilizaron óxidos de titanio comerciales a efectos comparativos.

La activación de los sistemas catalíticos se realizó en dos formas; una convencional, por calcinación a 673 K durante dos horas en corriente de aire y una segunda mediante irradiación con microondas, (800 W de potencia y 2450 MHz) durante dos horas.

Los catalizadores sintetizados se caracterizaron mediante DRX, FTIR y UV-Vis DR. La actividad catalítica se estudió mediante la reacción de degradación de fenol en fase líquida, empleando un sistema trifásico (catalizador sólido en suspensión), discontinuo con respecto a la solución y continuo respecto a la fase gas. La evolución temporal y la distribución de productos sen el reactor se siguió mediante cromatografía líquida y en el efluente gaseoso mediante cromatografía de gases.

# Resultados y Discusión

El soporte que ha sido calcinado muestra cristalinidad asociada a la fase cristalográfica Anatasa; mientras que no se registran para los sistemas irradiados. La incorporación de boro retarda la transformación de la fase amorfa  $(TiO(OH)_2)$  a anatasa por aumento de la temperatura de transición. Para el sistema con mayor contenido en boro y calcinado se ha observado un perfil amorfo (DRX) detectandose líneas de difracción asociadas a boro en forma de óxido segregado.

Los perfiles de los espectros electrónicos registrados de los sistemas conteniendo boro muestran un desplazamiento de la banda correspondiente a la transferencia de carga  $(O^2 \rightarrow Ti^{4+})$  hacia menores energías y un aumento de la absorción en la región visible.



Influencia del boro en los sistemas calcinados

Influencia del boro en los sistemas irradiados

El patrón de conversiones registradas de fenol puede considerarse, en primera aproximación, similar para todos los catalizadores ensayados; sin embargo, la presencia de boro cambia la distribución de productos intermedios obtenidos. Concretamente, el  $TiO_2$  y los sistemas que contienen en la formulación metales de transición (V,Fe) dirigen la ruta mecanística favoreciendo la producción de hidroquinona y pirocatecol; y en el caso de los sistemas con boro inhiben la formación de hidroquinona, destacando la producción de pirocatecol y siendo el único componente detectado en la corriente gaseosa que abandona el reactor el  $CO_2$ .

Un estudio preliminar mediante FTIR y adsorción y coadsorción de agua, irradiando externamente mediante una fibra óptica, permite indicar que la radiación UV-Vis provoca una deshidratación severa de la superficie, existiendo una adsorción competitiva entre fenol y agua, orientando la producción de intermedios en función de las características ácidas/redox superficiales.

# CATALIZADORES BASADOS EN METALES NOBLES SOPORTADOS SOBRE SÓLIDOS MESOPOROS MCM-41 PARA LA HIDROGENACION DE ACETONITRILO

I. Fuentes Perujo, P. Braos García, A. Infantes Molina, E. Rodríguez Castellón, P. Maireles Torres y A. Jiménez López Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga. Campus Teatinos. 29071 Málaga (España)

Uno de los métodos industriales más usados en la obtención de gran variedad de aminas es la hidrogenación catalítica de nitrilos. Entre los principales usos de las aminas de cadena larga encontramos la síntesis de sales, en procesos de separación química, su acción antiaglomerante, mejora de la textura de algunos materiales, así como sus funciones anticorrosivas, biocidas, espumantes y desespumantes y emulsionantes en el campo de la petroquímica. Respecto a las aminas de cadena corta, éstas intervienen también en numerosos procesos sintéticos, como son la síntesis de productos farmacéuticos, insecticidas, herbicidas, disolventes, inhibidores de corrosión, etc..

La hidrogenación catalítica de nitrilos en fase gas ha despertado gran interés estos últimos años, ya que ha resultado ser una alternativa interesante a los procesos en fase líquida [1-3]. Estos estudios han demostrado que la selectividad depende entre otros factores de la fase activa, de la naturaleza ácido-base y de la relación molar hidrógeno/acentonitrilo. Sin embargo, aún existen controversias sobre el mecanismo implicado en este proceso catalítico.

En la presente comunicación, hemos estudiado la hidrogenación de acetonitrilo en fase gas, ya que la sencillez de esta molécula facilita el estudio de la actividad y selectividad de los diferentes catalizadores usados, así como la elucidación de los mecanismos de reacción que conducen a los distintos productos. Estudios previos han demostrado que catalizadores basados en níquel soportado sobre sílice mesoporosa dopada con circonio son activos en esta reacción, con altas selectividades hacia la etilamina [4]. Éstos nos ha movido a estudiar el comportamiento de catalizadores basados en platino y paladio soportados sobre soportes mesoporosos, para evaluar la influencia de la fase activa sobre la conversión y selectividad.

Para la preparación de los catalizadores se han empleado como soportes sílice mesoporosa tipo MCM-41, sílice mesoporosa dopada con Zr (relación molar Si/Zr= 5) y una alúmina, y porcentajes en peso de Pd, Pt y Pd-Pt entre 0.5 y 2%. Para la impregnación se ha utilizado nitrato de paladio(II) y nitrato de tetraminplatino(II).

Los distintos catalizadores se han caracterizado mediante DRX, desorción térmica programada de NH<sub>3</sub> (DTP-NH<sub>3</sub>), adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K, XPS, reducción térmica programada de H<sub>2</sub> y quimisorción de H<sub>2</sub>. Los catalizadores se ensayaron en la reacción de hidrogenación de acetonitrilo en fase gaseosa en un reactor tubular de vidrio Pyrex a presión atmosférica, temperatura de reacción 135 °C. Los productos obtenidos se analizaron en línea con un cromatógrafo de gases con un detector de ionización de llama.

Los datos de difracción de Rayos X y adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K revelan la buena dispersión de la fase activa ya que no se observan en los difractogramas las líneas de difracción de los metales nobles soportados, y la disminución de las superficies específicas BET es muy pequeña respecto a los valores de los soportes. En todos los casos, las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  prácticamente mantienen la misma forma que las correspondientes a los soportes, lo que hace pensar que se mantiene la estructura mesoporosa del mismo.

Los resultados catalíticos de la hidrogenación de acetonitrilo a 135°C muestran que, con independencia del tipo de soporte, la conversión obtenida con los catalizadores de paladio siempre es menor que con los de platino. Para un mismo soporte, se ha observado que la conversión de acetonitrilo aumenta con el contenido en platino del catalizador y para una misma proporción de Pt, se obtienen mayores conversiones (cercanas al 60% en el estado estacionario) usando sílice mesoporosa dopada con circonio. Excepto con el soporte menos ácido, Si-MCM41, la trietilamina es el producto de reacción mayoritario (Figura 1).



**Figura 1.** Variación de la selectividad en función de la acidez del soporte en los catalizadores de platino ( $T = 135^{\circ}C$ ;  $F/W = 89300 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} h^{-1}$ ;  $H_2/CN = 16.8$ )



Figura 2. Evolución de la conversión y selectividad en función de tiempo de reacción en la hidrogenación de acetonitrilo sobre el catalizador PtSiZr

En todos los casos, los catalizadores se desactivan (Figura 2), siendo este proceso dependiente de la naturaleza del catalizador estudiado. Por otra parte, el uso de catalizadores bimetálicos aunque disminuye la conversión de acetonitrilo, la selectividad hacia trietilamina alcanza el 100% con el consecuente aumento del rendimiento en la reacción de hidrogenación.

#### Referencias

- 1. M. Arai, Y. Takada, T. Ebina, M. Shirai, Appl. Catal. A: General 183 (1999) 365.
- 2. Y. Huang, W.M.H. Sachtler, J. Catal. 188 (1999) 215.
- 3. F. Medina Cabello, D. Tichit, B. Coq, A. Vaccari, N.T. Dung, J. Catal. 167 (1997) 142.
- P. Braos García, P. Maireles Torres, E. Rodríguez Castellón, A. Jiménez López, J. Molec. Catal. A: Chemical 193 (2003) 185.

## HIDROGENACIÓN Y APERTURA DE TETRALINA SOBRE CATALIZADORES SULFURADOS DE NIW SOPORTADOS EN SÍLICE MESOPOROSA DOPADA CON CIRCONIO. INFLUENCIA DEL CONTENIDO EN NI Y DE LA INCORPORACIÓN DE P

D. Eliche Quesada, J. Mérida Robles, P. Maireles Torres, E. Rodríguez Castellón y A. Jiménez López Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP del CSIC), Facultad de Ciencias. Universidad de Málaga. E-mail: eliche@uma.es

La desaromatización e hidrodesulfuración de fracciones diesel se ha convertido en un proceso clave en la industria de refino de petróleo debido a la cada vez más restrictiva legislación medioambiental, que ha incrementado la demanda de destilados más limpios [1-3]. La reducción del contenido en aromáticos y en azufre de los combustibles produce un incremento en el índice de cetano, mejorando sus características de combustión y produciendo una disminución de la emisión de hollín y de SO<sub>2</sub> que van en los gases de escape. De este modo, se necesitan catalizadores que sean tanto tiorresistentes como capaces de hidrogenar parcial o totalmente los hidrocarburos aromáticos presentes en combustibles diesel.

Para disminuir el contenido de aromáticos, se usan dos tipos de catalizadores: catalizadores sulfurados convencionales, basados en NiMo y NiW, y catalizadores de metales nobles tolerantes al azufre. Las fases activas se soportan generalmente en materiales ácidos tales como alúmina, sílice alúmina y zeolitas, y más recientemente se estudia también el uso de sólidos mesoporosos tipo MCM-41.

Así, el objetivo del presente trabajo es evaluar el comportamiento en la reacción de hidrogenación y apertura de tetralina de sulfuros de NiW soportados sobre una sílice mesoporosa tipo MCM-41 dopada estructuralmente con circonio (relación molar Si/Zr= 5) [4]. También se estudia el efecto promotor del fósforo en estos catalizadores.

Se han preparado diferentes catalizadores por impregnación conjunta a humedad incipiente utilizando disoluciones acuosas de citrato de níquel [5] y metawolframato amónico. En una primera etapa, se ha estudiado la influencia que sobre la dispersión de la fase activa y la actividad catalítica tiene el contenido en Ni, manteniendo el de W en un 20 wt% (Ni(*x*)W, x=2.5, 5 y 7.5 wt%). También se ha estudiado el efecto de la adición de fósforo como segundo promotor. En este caso, el soporte se impregnó primero con la correspondiente disolución de ácido fosfórico (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>= 0.5-5 wt%) y tras secado y calcinación se realizó la impregnación con la disolución de las sales metálicas [6]. Los materiales finalmente se calcinan a 500 °C durante 4 h. La sulfuración de los mismos se llevó a cabo *in situ*. La caracterización se ha realizado mediante DRX, adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, XPS, espectroscopía IR y DTP-NH<sub>3</sub>.

Estos catalizadores se han ensayado en la reacción de hidrogenación y apertura de tetralina en un reactor de lecho fijo y en continuo a 4.5 MPa de H<sub>2</sub> y 1.5 MPa de N<sub>2</sub> y a T= 275-375 °C [7]. Previo al test catalítico los materiales se sulfuraron (10% H<sub>2</sub>S/90% H<sub>2</sub>) a 400°C (2 h). Se ha estudiado el efecto del contenido en Ni y de P a una temperatura de reacción de 350 °C. Los productos mayoritarios son *trans-* y *cis-* decalinas y productos de apertura de anillo (CC), fundamentalmente benceno, alquilbencenos, polialquilolefinas y otros como indano y metilindano. La Figura 1a muestra que el catalizador Ni(5)W es el que presenta una mayor conversión y rendimiento hacia productos de hidrogenación y de apertura, sin apenas producción de naftaleno y de compuestos volátiles C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> (VC).

Por otra parte, cuando se estudia la influencia del contenido en fósforo de los catalizadores sobre la conversión y el rendimiento (Fig. 1b) se observa un ligero incremento de la conversión con la incorporación de este segundo promotor, excepto para el catalizador que contiene un 5%  $P_2O_5$ . El catalizador P(0.5)-Ni(5)W es el que presenta mayor conversión con un buen rendimiento hacia

productos de hidrogenación además de la mayor producción de CC. Precisamente esta muestra es la que, por XPS, presenta un mayor grado de sulfuración, debido a que es la que mayor proporción de fase activa (NiWS) contiene.



Figura 1. Conversión y rendimientos en la reacción de hidrogenación de tetralina a 350 °C  $H_2$ -THN= 10;  $\tau$ = 2.8s;  $P(H_2)$ = 4.5 MPa;  $P(N_2)$ = 1.5MPa: a) en función del contenido de Ni; b) en función del contenido en  $P_2O_5$ .

También se han optimizado tanto el tiempo de contacto como la relación H<sub>2</sub>/tetralina para el catalizador P(0.5)-Ni(5)W, obteniendo conversiones del 40.5 % a 350 °C y rendimientos del 19.3 y 14.8 % hacia productos de hidrogenación y apertura, respectivamente; para un tiempo de contacto de 3.6 s y una relación molar H<sub>2</sub>/THN= 10.

Finalmente, se ha estudiado el efecto de la temperatura de sulfuración sobre la actividad catalítica. Cuando la muestra P(0.5)-Ni(5)W se sulfura a 650 °C, el grado de sulfuración aumenta según se comprobó por XPS. Este catalizador muestra un 50.3 % de conversión, manteniendo un buen rendimiento hacia la formación de productos de hidrogenación (21.8 % de *cis* y *trans* decalin) y de apertura (23.6 %) (Figura 2).

Figura 2. Conversión y rendimientos en la reacción de hidrogenación de tetralina a 350 °C H<sub>2</sub>-THN= 10;  $\tau$ = 2.8s; P(H<sub>2</sub>)= 4.5 MPa; P(N<sub>2</sub>)= 1.5MPa para la muestra P(0.5)-Ni(5)W en función de la temperatura de sulfuración.

#### Sourcersion-Rend Conversion and a static conv

## Referencias

- [1] Absi-Halabi M., Stanislaus A. y Qabazard H., Hydrocarbon Process 76 (1997) 45.
- [2] Stanislaus A. y Cooper B.H. Catal. Rev.Sci.Eng. 36 (1994) 75.
- [3] Cooper B.H. y Donnis B.L.L., Appl. Catal. 137 (1996) 203.
- [4] Jones D.J., Jiménez-Jiménez J., Jiménez-López A., Maireles-Torres P., Olivera Pastor P., Rodríguez-Castellón E. and Roziere J., Chem. Común., (1997) 431.
- [5] Eliche-Quesada D., Mérida-Robles J., Maireles-Torres P., Rodríguez-Castellón E. y Jiménez-López A., Langmuir (In press 2003).
- [6] Atanasova P., Tabakova T., Vladov Ch., Halachev T., Lopez Agudo A. App.Cat.A:General 161 (1997) 105
- [7] Hernández-Huesca R., Mérida-Robles J., Maireles-Torres P., Rodríguez-Castellón E. y Jiménez-López A., J. Catal. 203 (2001)122.

# OXIDACIÓN DE PARTÍCULAS SÓLIDAS "SOOT" GENERADAS EN MOTORES DIESEL SOBRE CATALIZADORES FORMADOS POR ÓXIDOS DE Mn-Ce-Zr

V. S. Escribano<sup>1</sup>, E. F. López<sup>1</sup>, J. M. Gallardo Amores<sup>3</sup>, C. Pistarino<sup>2</sup>, M. Panizza<sup>2</sup>, G. Busca<sup>2</sup> <sup>1</sup>. Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Químicas. P. de la Merced s/n, 37008-Salamanca, e-mail: vsescrib@usal.es.

<sup>2</sup> Dipartimento di Ingegnería Chímica e di Processo, Università di Genova, P.le J.F. Kennedy, Pad. D, I-1612 Genova (Italia, e-mail: Guido.Busca@unige.it

<sup>3</sup> Laboratorio de Altas presiones, Departamento de Química Inorgánica, Universidad Complutense, Ciudad Universitaria, E-28040 Madrid, e mail: amores@quim.ucm.es

# Introducción

Las partículas sólidas (soot), junto con los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), son los principales contaminantes generados en la combustión en motores Diesel. Las partículas sólidas están constituidas mayoritariamente por carbono, hidrocarburos, derivados oxigenados de éstos y, en menor proporción, sulfatos y otros compuestos inorgánicos.

La adsorción de moléculas prueba sobre catalizadores y el seguimiento mediante técnicas espectroscópicas de las especies formadas sobre la superficie al aumentar la temperatura está considerado actualmente como uno de los procedimientos más eficaces para determinar los mecanismos de reacción y evaluar los resultados de la interacción de moléculas con la superficie de los catalizadores.

# Experimental

El catalizador se preparó por un método de impregnación húmeda de  $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  (en cantidad equivalente a 1 monocapa de  $MnO_x$ ) sobre un óxido mixto de Ce-Zr de composición  $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$  y calcinación durante 4 horas a 600 °C. El soporte se preparó por coprecipitación a partir de los precursores nitratos y calcinación en idénticas condiciones. La caracterización del soporte por técnicas convencionales de estado sólido puso de manifiesto que está compuesto por una sola fase, solución sólida de estructura cúbica tipo fluorita. La superficie específica del catalizador tras el tratamiento es 50 m<sup>2</sup>/g.

El 'soot' (hollín) empleado en el estudio procede de la mezcla y homogeneización de muestras tomadas de los tubos de escape de varios automóviles con motores Diesel, y fue suministrado por la empresa Leonardo Hernández Delgado-Sala Diesel.

# Resultados

Los espectros FT-IR del 'soot' diluido en KBr ponen de manifiesto que éste está compuesto mayoritariamente por cadenas ramificadas de hidrocarburos lineales saturados, grupos ésteres, metileno, metilo, etc., de forma análoga a otras muestras obtenidas en condiciones similares (1). Estos resultados sugieren que durante la combustión en el motor, se ha producido la rotura de la mayor parte de anillos bencénicos presentes en el combustible. El estudio mediante análisis térmico evidenció que la combustión no catalítica del 'soot' tiene lugar por encima de 550 °C, mientras que la combustión sobre el catalizador se produce en el intervalo 170-370 °C.

La figura 1 muestra los espectros FT-IR del hollín mezclado con el catalizador activado a 400 °C a diversas temperaturas y en presencia de aire.



**F**ig. 1. Evolución con la temperatura de las especies formadas sobre el catalizador a partir del soot en presencia de aire.

Los espectros ponen de manifiesto que a medida que aumenta la temperatura de tratamiento disminuye la intensidad de las bandas relacionadas con las vibraciones de tensión C-H (3000-2800 cm<sup>-1</sup>) de hidrocarburos alifáticos al tiempo que aumenta la de la banda de tensión asimétrica del grupo CO<sub>2</sub> (2350 cm<sup>-1</sup>), lo que es evidencia clara de la progresiva combustión del 'soot', que se puede considerar total por encima de 300 °C, cuando desaparece la primera región mencionada (rangos no mostrados en la Fig. 1), de acuerdo con los análisis ATD.

Los espectros de la fig. 1 indican que la combustión se produce mayoritariamente a través de especies carboxilato, de forma que las bandas relacionadas con tales compuestos (en torno a 1560 y 1435 cm<sup>-1</sup>) tienen intensidad máxima a 150 y 200 °C y disminuyen progresivamente a medida que la combustión se verifica, a favor de  $CO_2$ , hasta desaparecer por encima de 300 °C, de acuerdo con los datos anteriores.

Es interesante asimismo observar que la banda a 1375 cm<sup>-1</sup>, correspondiente a modos de deformación de grupos metilo sigue la misma tendencia y disminuye progresivamente llegando a desaparecer por encima de 250 °C en el curso de la combustión.

Estos resultados ponen de manifiesto la alta actividad del catalizador empleado en el estudio, que es capaz de producir una combustión completa por debajo de 350 °C de partículas sólidas de composición compleja, como las que constituyen los hollines generados durante el funcionamiento de motores Diesel.

# Referencia

1 G. Mul, J. P. A. Neeft, F. Kapteijn and J. A. Moulijn, Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., 41(1996) 230-236.

# Agradecimientos

Los autores agradecen la colaboración de Leonardo Hernández Delgado SALA-DIESEL, M° Ciencia y Tecnología (Ref. MAT2000-1158) y Junta de Castilla y León. Vivas, M.<sup>1</sup>; Sun Kou, M.R.<sup>1</sup>; Gutarra, A.<sup>2</sup>; Gabriel T., E.<sup>2</sup>

1 Sección Química. Dpto de Ciencias. Universidad Católica del Perú. Av. Universitaria Cuadra 18. San Miguel. Lima 32.

2 Laboratorio de Catálisis y Medio Ambiente. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Ingeniería. Av. Tupac Amaru 210. Rimac. Lima 31. PO Box 31139.

## Introducción

En los últimos años se ha incrementado la generación de contaminantes ambientales debido al crecimiento de la actividad industrial. La industria textil en América Latina resulta una de las más representativas y de mayor consumo de agua durante su operación. Sus efluentes se caracterizan por contener cantidades considerables de colorantes, sólidos en suspensión, algunos metales pesados (Cu, Pb, Hg), organoclorados y una gran cantidad de surfactantes etoxilados no iónicos. Generalmente se vierten a altas temperaturas y en medio básico [1-3].

En este trabajo se presenta un estudio conducente a la retención y eliminación de los colorantes tipo azoico contenidos en un efluente textil, mediante dos técnicas sucesivas: *adsorción* empleando arcillas termoactivadas como adsorbente, y *fotocatálisis* con TiO<sub>2</sub> para la eliminación de los colorantes residuales de la etapa de adsorción [4].

## Materiales

Los colorantes Azo que fueron estudiados fueron: A71 (azul, CI 35775), N22 (negro CI 35435) y R80 (rojo CI 35780), los cuales se emplean para obtener el color azul marino, de mucha demanda en el mercado de prendas de vestir.

La arcilla empleada fue una bentonita peruana proveniente de la Cía. Minera Agregados Calcáreos, es un filosilicato laminar del tipo 2:1, de la familia de las esmectitas, con un contenido mayoritario en montmorillonita. Dicha arcilla fue sometida a un proceso de termoactivación con el fin de modificar su estructura y potenciar sus propiedades adsorbentes.

Como fotocatalizador se utilizó TiO<sub>2</sub> marca Degussa P-25, en forma de nanopartículas esféricas de 30-40 nm de diámetro y área específica BET de 62,0  $m^2/g$ . La fase predominante en el fotocatalizador es la anatasa.

## Resultados

A partir de una muestra representativa de un efluente líquido de una empresa textil se determinó que las máximas concentraciones de los colorantes están alrededor de 260 mg/L.

Con un Espectrofotómetro UV-VIS se determinaron las longitudes de onda de máxima absorción para cada colorante, las cuales fueron 544 nm para el R80, 572,7 nm para el A71 y 477,5 nm para el N22.

La adsorción de los colorantes sobre la arcilla termoactivada se realizó en un sistema discontinuo, en condiciones de T=20 °C, pH 7, tamaño de partícula del adsorbente de 0,43-0,60 mm, con 1g adsorbente/L y



*F*igura 1. Cinéticas de adsorción del colorante A71 sobre arcillas termoactivadas. Todas muestran forma exponencial. En el cuadro se indica la concentración de colorante y el porcentaje de adsorción.

un rango de concentración de colorantes de 20 a 200 mg/L.
Los resultados de adsorción indican que existe selectividad de la arcilla por algunos de los colorantes. En este estudio se observó que la arcilla adsorbe en mayor proporción el N22 con un 94% y en menor proporción el R80 con un 50 %. Adicionalmente, comparando las variables de pH y concentración de los colorantes, se observó que éste último parámetro influye en mayor grado en el proceso de adsorción.

En la figura 1, se observan las cinéticas de adsorción obtenidas para diferentes concentraciones del colorante A71. Todas ellas muestran una cinética de adsorción de primer orden.

Después de la adsorción en la arcilla, la solución coloreada se mezcla con 50 mg de  $TiO_2$  por litro de solución. Se introduce en un fotorreactor cilíndrico con iluminación central de luz ultravioleta bajo régimen discontinuo. Se recogen muestras a intervalos regulares de irradiación y se mide el cambio de concentración de colorante. Esta etapa de degradación también muestra diferencias en el comportamiento de cada colorante.

En las figuras 2 y 3 se observa que la degradación del colorante A71 muestra una cinética de orden cero, mientras que el colorante R80 y el colorante N22 (no mostrado) siguen cinéticas de primer orden.



**Figura 2.** Cinética de fotodegradación del colorante azul CI 71. La linealidad que se observa en este rango de concentraciones indica una cinética de orden cero.



Figura 3. Cinética de fotodegradación del colorante rojo CI 80. El ajuste claramente exponencial que se observa en este rango de concentraciones indica una cinética de primer orden.

Al evaluar el proceso completo adsorción-fotocatálisis, se observa que en sistemas discontinuos es posible reducir la concentración de colorante de un efluente desde 80 mg/L hasta 1 mg/L en aproximadamente 80 minutos para el colorante A71.

# Referencias

- Nilsun H. Ince, Mihaela I. Stefany James R. Bolton, "Degradación UV /H2O2 y reducción de toxicidad de colorantes textiles Azo: Un caso de estudio, Negro Remazol B", Journal of advanced oxidation tecnologies, Vol. 2 N° 3, 1997. 442 - 447.
- Morrison C., Bandara J. y Kiwi J., "Luz inducida para degradación / decoloración de colorante Naranja II no biodegradable por tecnologías avanzadas de oxidación en medio homogéneo y heterogéneo", Journal of advanced oxidation tecnologies, Vol. 1 N° 2, 1996. 160 -169.
- Kurucz, Huren, Greene, Waite, Cooper, "Decoloración de Efluente de Colorante simulado por irradiación de campo de Electrón de Alta Energía con Adición de Fe (II)", Journal of advanced oxidation tecnologies, Vol. 3 Nº 1, 1998, 116-123.
- 4. T.A. Albanis, D.G. Hela, T.M. Sakellarides and T.G.Danis. "Removal of dyes from aqueous solutions by adsorption on mixtures of fly ash and soil in batch and column techniques. Global Nest: the Int. J. Vol 2, No3,pp 237-244, 2000

# REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA DE NO UTILIZANDO PROPILENO COMO AGENTE REDUCTOR Y CATALIZADORES BASADOS EN Cu-Ti-PILCs

J. L. Valverde, A. de Lucas, F. Dorado, I. Asencio y A. Romero Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Castilla-La Mancha, 13004 Ciudad Real, España. e-mail: amaya.romero@uclm.es

#### Introducción

Entre los distintos métodos de tratamiento de los gases de combustión, la tecnología de catálisis ha demostrado ser un arma de gran utilidad en la lucha contra la contaminación atmosférica, especialmente en la eliminación de los NOx, pues aporta soluciones eficaces para transformarlos en sustancias inocuas. Así, los procesos de Reducción Catalítica Selectiva (SCR) empleando amoniaco o hidrocarburos como agentes reductores, son hoy en día los más utilizados industrialmente y desarrollados para la eliminación de los NOx producidos en fuentes fijas (especialmente centrales térmicas). Aunque la técnica más empleada actualmente a escala industrial para la eliminación de NOx es la basada en el empleo de amoniaco, nuestro grupo de investigación ha optado por emplear hidrocarburos como agentes reductores por su fácil manejo, disponibilidad (ya que las plantas de generación de energía los utilizan como combustible) y por no existir en el proceso catalítico inhibición por presencia de oxígeno.

Las arcillas pilareadas son sólidos de gran interés en procesos catalíticos y de adsorción dada la buena distribución de microporos que presentan, así como el amplio intervalo de tamaño de poro con el que pueden ser sintetizadas. Destacan, en especial, las arcillas pilareadas con titanio (Ti-PILCs) por su actividad catalítica en la reacción de reducción selectiva de NOx, de vital importancia desde el punto de vista medioambiental.

En el presente trabajo, se ha estudiado la reacción de reducción catalítica selectiva de NO utilizando propileno como agente reductor y empleando arcillas pilareadas con Ti intercambiadas con Cu (Cu-TiPILCs)<sup>1</sup> como catalizadores. Por otro lado, se estudió la influencia de la presencia de cocationes (Ce y Ag) en el catalizador con objeto de aumentar la actividad catalítica (principalmente en presencia de vapor de H<sub>2</sub>O, especie que normalmente acompaña a los NO<sub>x</sub> en los efluentes gaseosos contaminados). Estos dos cocationes han sido utilizados como promotores para mejorar la actividad catalítica en la reacción SCR de NO<sub>x</sub> y la estabilidad hidrotérmica<sup>2</sup> (Chajar *y col.*, 1998). Por un lado, el cerio posee una excelente capacidad de almacenamiento de oxígeno, lo que mejora la actividad catalítica en reacciones de oxidación-reducción. Por otro lado, la presencia de plata aumenta la estabilidad hidrotérmica en materiales zeolíticos debido a su relativamente poca afinidad por el agua<sup>2</sup>. Sin embargo, este efecto estabilizador no ha sido comprobado todavía con materiales basados en arcillas pilareadas.

#### **Resultados y Discusión**

En la Figura 1, se muestra la actividad catalítica del catalizador sin modificar (Cu-Ti-PILC), modificado con Ce (Ce-Cu-TiPILC) y modificado con Ag (Ag-Cu-TiPILC) tanto en presencia como en ausencia de agua. Asimismo, se muestra la actividad del catalizador regenerado (la regeneración del catalizador se llevó a cabo haciendo pasar por el reactor a 180 °C una corriente de He durante 10 hs. aproximadamente).

En ausencia de agua, la actividad catalítica de los catalizadores modificados con cocationes es ligeramente superior (aproximadamente 5 unidades porcentuales) que la obtenida con el catalizador sin modificar. La presencia de vapor de agua en la corriente de alimentación al reactor disminuye la actividad catalítica 20 unidades porcentuales aproximadamente y desplaza el máximo de conversión hacia mayores temperaturas de reacción. Los mejores resultados se obtienen utilizando Ce como cocatión, para el que la inhibición por la presencia de vapor de agua fue ligeramente inferior. Este efecto inhibidor es totalmente reversible si el agua se retira de la corriente de alimentación (catalizador

regenerado). Estos resultados son muy prometedores desde el punto de vista de su posible aplicación industrial. La pérdida de actividad después del tratamiento en presencia de vapor de agua ha sido atribuida por Torre-Abreu *y col.*<sup>3</sup> a la pérdida de área superficial del catalizador, debida a su vez a la sinterización de las fases activas del mismo en otras inactivas y a la migración de los iones metálicos a posiciones donde las moléculas de NO y hidrocarburo no pueden acceder. Por otro lado, la temperatura de reacción es un factor muy influyente en la inhibición catalítica producida por el agua. Generalmente esta inhibición es mayor a bajas temperaturas de reacción. De hecho, a altas temperaturas, algunos materiales toleran la presencia de agua sin variar su actividad catalítica. Con los catalizadores estudiados en la presente investigación el máximo rendimiento se alcanza a temperaturas relativamente bajas por lo que la inhibición con agua fue significativa.

En la Figura 2, se muestra el rendimiento de NO a  $N_2$  del catalizador modificado con distintas cantidades de Ce, tanto en presencia como en ausencia de agua en la corriente de alimentación al reactor. En ambos casos, la actividad catalítica aumenta ligeramente con el contenido en Ce. Diversos autores explican este hecho atendiendo al efecto sinérgico que se establece entre el cerio y el cobre. De esta forma, la función estructural del Ce en las Ti-PILCs podría ser la de mantener los iones Cu<sup>2+</sup> dispersos impidiendo su migración y la consiguiente formación de grandes clusters o agregados de Cu. Dichos iones Cu<sup>2+</sup> dispersos por el catalizador constituyen los verdaderos centros activos para la SCR de NO. Por otro lado, cuando la cantidad de cerio introducida en el catalizador es demasiado alta (2% en peso o mayor), se produce una pérdida significativa de área superficial y de volumen de poros. Esto es lógico, ya que el cerio se va acumulando en la superficie en forma de partículas o agregados (CeO<sub>2</sub>) que taponan los poros del catalizador. Como consecuencia de este bloqueo, la accesibilidad a los centros activos y por tanto la actividad catalítica disminuyen ligeramente.

60



**Figura 1:** Rendimiento de NO a N<sub>2</sub>. Catalizador (Cu-TiPILC) modificado con Ce y Ag. Condiciones de reacción: NO =  $C_3H_6$  = 1000ppm,O<sub>2</sub> = 5%, catalizador = 0.25g, H<sub>2</sub>O = 10%, He = balance; caudal volumétrico total = 125 ml/min.

#### 55 Rendimiento de NO a N2 (%) SNAGI 50 45 40 35 30 25 CON 20 0.5% Ce 1.0% Ce 15 0.0% Ce 2.0% Ce 10 215 225 245 255 235 265 Temperatura (°C)

**Figura 2.** Rendimiento de NO a N<sub>2</sub>. Catalizadores modificados con distinto contenido en Ce. Condiciones de reacción: NO =  $C_3H_6 = 1000$  ppm, O<sub>2</sub> = 5%, catalizador = 0.25g, H<sub>2</sub>O = 10%, He = balance; caudal volumétrico total = 125 ml/min

#### Referencias

- Valverde, J.L.; De Lucas, A.; Sánchez, P.; Dorado, F.; Romero, A. "Cation Exchanged and Impregnated Ti-Pillared Clays for Selective Catalytic Reduction of NOx by Propylene". Appl. Catal. B: Env. 2003, (en prensa).
- (2) Chajar, Z.; Denton, P.; Berthet de Bernard, F.; Primet, M.; Praliaud, H. "Influence of Silver on the Catalytic Activity of Cu-ZSM5 for NO SCR by Propane. Effect of the Presence of Water and Hydrothermal Agings". Catal. Lett. 1998, 55, 217.
- (3) Torre-Abreu, C.; Ribeiro, M.F.; Henriques, C.; Ribeiro, F.R. "Copper-Exchanged Mordenites as Active Catalysts for NO Selective Catalytic Reduction by Propene under Oxidising Conditions: Effect of Si/Al Ratio, Copper Content and Brönsted Acidity". Appl. Catal. B: Env. 1997a, 13, 251.

# ISOMERIZACIÓN DE EPÓXIDOS LINEALES DE CADENA LARGA CATALIZADA POR AI-MCM-41

D.P. Serrano, R. van Grieken, J.A. Melero y A. García Grupo de Ingeniería Química y Ambiental, ESCET, Universidad Rey Juan Carlos, c/Tulipan s/n, 28933 Móstoles (Madrid) e-mail: d.serrano@escet.urjc.es

# Introducción

La reacción de hidroformilación es la vía preferente en la síntesis de compuestos orgánicos de interés industrial tales como aldehídos, ácidos carboxílicos, ésteres y alcoholes. El proceso consiste básicamente en la adición catalítica de monóxido de carbono e hidrógeno a un doble enlace olefínico para generar el aldehído correspondiente. Se trata de una reacción catalizada en fase homogénea que transcurre a presiones entre 200 y 450 bar y temperaturas entre 100 y 200 °C<sup>1</sup>. La importancia de la reacción radica en la facilidad con la que el producto primario de la misma, el aldehído, puede ser convertido en multitud de productos de importancia industrial. Debido al impacto medioambiental que supone el empleo de catalizadores homogéneos se ha investigado el desarrollo de catalizadores heterogéneos que presentan una fácil separación del medio de reacción lo que posibilita su posterior reutilización. Sin embargo, los bajos valores de actividad específica obtenidos en todos ellos no permiten la anticipación de un posible uso industrial de este tipo de sistemas catalíticos heterogéneos en procesos de hidroformilación<sup>2</sup>.

Por tanto, sería deseable el desarrollo de procesos alternativos a la síntesis de compuestos orgánicos mediante hidroformilación. En este sentido, la isomerización de epóxidos lineales proporciona compuestos orgánicos, aldehídos, que actúan como precursores en la obtención de alcoholes y ácidos carboxílicos. Se trata de un proceso catalítico que puede llevarse a cabo mediante catálisis homogénea (haluros metálicos o ácidos minerales) o heterogénea (óxidos y zeolitas) y que da lugar a la formación de diferentes compuestos carbonílicos (cetonas y aldehídos) y alcoholes alílicos tal y como se muestra en el siguiente esquema<sup>3-6</sup>:



En la mayoría de los trabajos descritos en bibliografía los sustratos empleados son epóxidos aromáticos, cicloalcanos o epóxidos terciarios y apenas hay trabajos con epóxidos lineales de cadena larga. En el presente trabajo se estudia el comportamiento catalítico de materiales mesoporosos tipo Al-MCM-41 con diferente contenido en aluminio en la isomerización de epóxidos lineales de cadena larga en fase líquida. Debido al importante interés industrial que poseen sus derivados se ha utilizado 1,2-epoxioctano como sustrato en los diferentes ensayos.

# **Procedimiento Experimental**

Los ensayos catalíticos se han llevado a cabo en un autoclave con agitación a 120°C durante 2 horas bajo presión autógena y utilizando tolueno como disolvente. La composición de la mezcla de reacción es la siguiente: 1,2-epoxioctano/disolvente (p/p): 0.05; 1,2-epoxioctano/catalizador (p/p): 5. Los productos de reacción se han analizado e identificado mediante cromatografía de gases y espectrometría de masas.

# Discusión de Resultados

En la Tabla 1 se recogen los resultados obtenidos en la isomerización de 1,2-epoxioctano utilizando muestras de Al-MCM-41 con diferentes relaciones Si/Al, comparándose su actividad y selectividad hacia los diferentes productos de reacción con un sistema catalítico homogéneo (ZnCl<sub>2</sub>). La variación del contenido en aluminio en el catalizador Al-MCM-41 origina cambios significativos en la actividad catalítica y en la distribución molar de productos de reacción. A medida que el contenido en aluminio aumenta, la actividad catalítica disminuye mientras que la selectividad a octanal y octenoles se ve favorecida. Los octenoles formados son, junto con el aldehído, productos de reacción interesantes puesto que pueden ser hidrogenados selectivamente dando lugar a la formación de alcoholes terminales de alto valor añadido. Todas las muestras de Al-MCM-41 ensayadas presentan una actividad catalítica muy superior al sistema homogéneo y una selectividad a octanal similar para las muestras de mayor contenido en aluminio. Es importante destacar la baja proporción de octenoles cuando se utiliza el sistema catalítico homogéneo. Los resultados de actividad catalítica y selectividad obtenidos parecen indicar que la naturaleza de los centros ácidos en materiales mesoporosos tipo Al-MCM-41 está condicionada por el contenido en aluminio de los mismos. Por otro lado, los datos de caracterización indican una progresiva disminución del tamaño de poro a media que aumenta el contenido en aluminio. Esta disminución podría también contribuir al descenso de la actividad catalítica observada debido a problemas difusionales.

|  | Al-MCM-41    |              |              |              | ZnCl <sub>2</sub> |              |
|--|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------------|--------------|
| Si/Al (mol/mol)  | 17           | 36           | 49           | 62           | 101               | -            |
| $S_{BET} (m^2/g)$  | 1054         | 1084         | 1104         | 1060         | 967               | _            |
| <b>D<sub>p</sub> (nm)</b><br>TOF<br>(mmol epóxido convertido/mol Al·min) | 16           | 18           | 17           | 22           | 23                | -            |
| DISTRIBUCIÓN MOLAR (%)<br>OCTANAL  | 277          | 829          | 1163         | 1649         | 3278              | 29           |
| OCTENOLES<br>1,2-OCTANODIOL<br>OTROS                                     | 48.3<br>34.8 | 41.8<br>34.8 | 38.0<br>36.9 | 36.1<br>19.1 | 26.1<br>26.8      | 48.0<br>14.0 |
|  | 6.5<br>10.4  | 13.9<br>9.5  | 15.6<br>9.5  | 33.3<br>11.5 | 41.2<br>5.9       | 5.0<br>33.0  |

Tabla 1. Isomerización de 1,2-epoxioctano (T=120°C).

# Referencias

- 1. Beller, M. et al., J. Mol. Catal., 104, (1995) 17.
- 2. Lenarda, M. et al., J. Mol. Catal. 111, (1996) 203.
- Arata, K. et al., *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 25 (3) (1983) 365.
  Sheldon, R.A. and van Bekkum, H., *"Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis"*, Ed. Wiley-VCH (2001).
- 5. Sheldon R.A. et al., J. Mol. Catal., 134 (1998) 129.
- 6. Elings J.A. et al., Stud. Surf. Sci. Catal. 105 (1997) 1165.

# OXIDACIÓN DE ETILBENCENO EN FASE LÍQUIDA EN PRESENCIA DE ÓXIDO DE BARIO

<u>P. P. Toribio,</u> J. M. Campos-Martín, J. L. G. Fierro Inst. de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/ Marie Curie, s/n, Cantoblanco, 28049 Madrid http://www.icp.csic.es/eac.index.htm

# Introducción

Las reacciones de autooxidación suponen un hito en el desarrollo de nuevos procesos de producción en el campo de la petroleoquímica; estas reacciones hacen uso del más abundante y barato de los reactivos de oxidación ( $O_2$ ), minimizando así el empleo y producción de compuestos contaminantes. Estas reacciones se caracterizan por los complejos mecanismos radicalarios que siguen, que hacen difícil alcanzar altos valores de selectividad para altos niveles de conversión, y por lo tanto se hace imprescindible la participación de un catalizador adecuado.

La producción de hidroperóxidos constituye un proceso de alto interés industrial, dado su empleo en reacciones de oxidación selectiva de hidrocarburos. El hidroperóxido de etilbenceno (EBHP) se sintetiza mediante la oxidación de etilbenceno (EB) con oxígeno molecular, y el proceso requiere de la participación de un catalizador específico para alcanzar altos niveles de selectividad; varios de estos sistemas catalíticos están basados en compuestos de metales alcalino, alcalinotérreos y metales de transición, generalmente de carácter básico, y en la mayoría de los casos el mecanismo de acción no está claramente establecido.

El objetivo de este trabajo es el estudio de la oxidación de etilbenceno para obtener el consiguiente hidroperóxido en presencia de cantidades muy pequeñas de óxido de bario.

# Métodos Experimentales

Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor de vidrio encamisado de 150 ml de capacidad acoplado con un sistema de condensación de efluentes líquidos refrigerado por agua, una varilla de agitación de vidrio y un termopar de tipo K. La temperatura se controló mediante un baño recirculador, la agitación mediante un agitador de varillas y los gases fueron introducidos en el reactor a través de una placa porosa del nº 3 situada en el fondo del reactor, y su flujo fue controlado mediante controladores de flujo másico. En un experimento de oxidación modelo, se introdujeron en el reactor 50 g de etilbenceno con un contenido de aproximadamente 0.4% en peso de hidroperóxido de etilbenceno (aportada por Repsol-YPF) y la cantidad de óxido de bario designada para cada experimento; la temperatura y la agitación se mantuvieron constantes (403 K y 1000 rpm, respectivamente). Una vez que se alcanzó la temperatura deseada, se conectó la corriente de gases, que se mantuvo constante a lo largo de todo el experimento, y durante el mismo se tomaron alícuotas a tiempos de 0, 60, 120, 180 y 240 min de tiempo de reacción, suponiendo la cantidad de muestra extraida durante el experimento menos del 10% del total de la mezcla reactiva. La concentración de EBHP fue determinada mediante valoración iodométrica inversa, y la concentración del resto de productos de reacción fue medida por cromatografía de gases.

**Precauciones de seguridad:** Las reacciones de oxidación de hidrocarburos en fase líquida con corrientes gaseosas que contienen oxígeno, en especial a tempraturas próximas a la de ebullición, pueden dar lugar a la formación de mezclas explosivas en la fase gas de la salida del reactor, para evitar esta situación: por la parte superior del reactor se introdujo una corriente de nitrógeno, manteniendo la concentración de oxígeno en la fase gaseosa en todos los experimentos por debajo del 8%.





Figura 1: Variación de la producción de EBHP con el tiempo empleando diferentes concentraciones de Ba

En primer lugar se estudió el efecto de la concentración de óxido de bario en el medio de reacción en un rango de 0.5 a 32 ppm. La Figura 1 muestra la relación entre la producción de EBHP frente al tiempo con la concentración de óxido de bario, se observa una variación de la concentración de EBHP cuando se varía la concentración de bario en el medio, el rendimiento va aumentando hasta que se alcanza un máximo en la producción de hidroperóxido para un valor de 1 ppm de BaO, disminuyendo a valores inferiores.

Una vez fijada la concentración óptima de óxido de bario, se estudió el efecto de la presión parcial de oxígeno en la conversión y selectividad del proceso; para ello se varió la concentración de oxígeno en el gas de alimentación, manteniendo constante el flujo de gas; el aumento de la concentración de oxígeno en el gas de alimentación produjo un incremento en la producción de hidroperóxido, pero desvió la selectividad del proceso hacia la formación de otros productos de oxidación, principalmente acetofenona (ACP).



Figura 2: Variación de la producción de EBHP con el tiempo con 1 ppm de Ba y empleando diferentes concentraciones de Oxígeno.



Figura 3: Variación de la selectividad de EBHP con el tiempo con 1 ppm de Ba y empleando diferentes concentraciones de Oxígeno.

# Agradecimientos

Los autores quieren agradecer el apoyo financiero de Repsol-YPF para el desarrollo de este trabajo.

# REDUCCION CATALITICA SELECTIVA DE NO<sub>X</sub> EN PRESENCIA DE OXIGENO POR AMONIACO PREADSORBIDO SOBRE CATALIZADORES ZEOLITICOS

F. Romero Sarria, J. Saussey y M. Daturi Laboratoire de Catalyse et Spectrochimie, UMR 6506, ISMRA, 6, Boulevard du Maréchal Juin, 14050 Caen Cedex, France

# Introducción

La ecuación que representa el proceso de SCR es la siguiente:

$$4 \text{ NO} + 4 \text{ NH}_3 + \text{O}_2 = 4 \text{ N}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O}$$

 $2 \text{ NO} + 2 \text{NO}_2 + 4 \text{ NH}_3 = 4 \text{ N}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O}$ 

Los catalizadores normalmente usados en el proceso de reducción catalítica selectiva son catalizadores de vanadio sobre titanio, usándose wolframio o molibdeno como promotores, y que operan entre 300 y 400°C [1]. En determinados tipos de industria como cementeras o industria de vidrio, los gases salen a temperaturas del orden de 120°C, por lo que se hace necesario llevarlos a la temperatura de funcionamiento del catalizador, y esto supone un coste adicional para la depuración de NO<sub>x</sub>. De aquí el interés en estudiar los sistemas a baja temperatura.

En el presente trabajo, que forma parte de un proyecto con la "Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie" (ADEME) se estudia la reducción catalítica selectiva, por el amoniaco previamente adsorbido sobre una zeolita (en forma de ión amonio en centros Br\u00f6nsted o como amoniaco coordinado en centros Lewis). Teniendo en cuenta los datos bibliográficos [2], creemos que éste es un sistema que puede funcionar bien a bajas temperaturas, contando además con la ventaja de que la zeolita, una vez agotada (por consumo total de las especies amoniacales adsorbidas en ella), puede ser fácilmente regenerada por una corriente de amoniaco gas. Durante la regeneración del catalizador se adsorbe la totalidad del amoniaco presente en el flujo hasta llegar al límite de saturación del sólido.

#### Experimental

Las experiencias han sido hechas en un equipo de IR in situ, que nos permite relacionar la evolución de las especies en fase gas (mediante FTIR y MS) con la de las especies en superficie (FTIR) en las condiciones de reacción (flujo y temperatura).

Como material catalítico elegimos la zeolita Y. Disponemos de una zeolita madre, a partir de la cual se obtienen por diferentes procesos de desaluminación, dos zeolitas, llamadas  $HY_1$  y  $HY_{SA}$  que, presentando la primera solamente acidez Br\u00f6nsted, y la segunda acidez Br\u00f6nsted y Lewis, nos permitieron determinar la reactividad de los iones amonio así como del amoniaco coordinado sobre la superficie en las condiciones de operación.

Durante el desarrollo del trabajo nos vimos en la necesidad de utilizar un catalizador de oxidación capaz de operar a bajas temperaturas, y para ello se ensayaron varios: Pt/SiO<sub>2</sub>, óxido de cerio, óxido de cerio modificado (I) y óxido de cerio modificado (II).

# Resultados

Se determinó el coeficiente de extincion molar para el ión amonio, así como la capacidad de almacenamiento de amoniaco de cada una de las zeolitas (adsorcion en pequeñas dosis de amoniaco en IR estático), datos que nos seran útiles para la cuantificación durante la reacción.

Seguidamente, se hicieron estudios separados sobre la reducción del NO y del NO<sub>2</sub>. Los resultados obtenidos a partir de estos ensayos preliminares, nos llevaron a concluir que el NO<sub>2</sub> es mucho más reactivo que el NO en las condiciones de operación y que por lo tanto, la utilización de un catalizador capaz de oxidar el NO a NO<sub>2</sub> a bajas temperaturas, mejoraría notablemente los

resultados. En consecuencia, el sistema deberá constar de una primera etapa de oxidación, seguida del proceso de reducción catalítica.

Para elegir el catalizador a usar, determinamos el porcentaje de  $NO_2$  producido a partir de un flujo de  $NO + O_2$  pasando por el catalizador a diferentes temperaturas. A la vista de los resultados, elegimos el catalizador que hemos llamado "cerio modificado (I)" como el más adecuado. Nuestro equipo no nos permite la utilización de dos etapas diferentes de reacción, por lo que trabajamos con una mezcla mecánica del catalizador de oxidación y de la zeolita (en una relacion en masa 5/20).

De esta forma, ensayos a 160°C, para las dos zeolitas usadas nos llevaron a obtener una desaparición casi total de los  $NO_x$  del flujo de entrada, con la correspondiente formación de nitrógeno y agua, siendo nula la producción de N<sub>2</sub>O. (Figura 1). La superficie de la zeolita vuelve a su estado inicial una vez que las especies adsorbidas han reaccionado.



Figura 1: Evolución de las especies en fase gas durante la reacción a 160°C de HY<sub>I</sub> con cerio modificado (I)

En un intento de reducir la temperatura de operacion, llevamos a cabo la reacción a  $120^{\circ}$ C (temperatura de operación en industria), y obtuvimos una considerable disminución de la concentración de los NO<sub>x</sub> en el flujo de entrada, aunque no su total desaparición. Sin embargo, la reacción se prolonga en el tiempo hasta el consumo total de las especies amoniacales en superficie. Si tenemos en cuenta esto, y la eficacia de nuestro sistema, en el que se utilizan cantidades de catalizador mínimas, pensamos que a  $120^{\circ}$ C, y utilizando un reactor clásico (el lecho catalítico mucho más importante), los resultados obtenidos a  $120^{\circ}$ C serían similares a los obtenidos a  $160^{\circ}$ C.

# Conclusiones

La elección de la zeolita para este tipo de operación debe ser hecha en función de su capacidad de almacenamiento de amoniaco.

El  $NO_2$  es el único gas presente en la mezcla capaz de oxidar el amoniaco, por lo tanto, una alta concentración del mismo en el flujo de entrada hará aumentar la eficacia del proceso.

La adición del óxido de cerio modificado (I) hace obtener una eficacia satisfactoria a baja temperatura.

La aplicación de estos resultados en un reactor clásico permitirá, aumentando el tiempo de contacto (o masa de catalizador), obtener la misma eficacia a 120°C.

# Bibliografia

[1] N. Y. Tops e, H. Tops e, and A. Dumesic, Journal of Catalysis, 151 (1995), 226-240

[2] M. Richter, R. Eckelt, B. Parlitz, R. Fricke, Applied Catalysis B: Environmental 151 (1998) 129-146

P. Bautista, P. Salerno, S. Mendioroz, A. Bahamonde I. Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Camino de Valdelatas S/N, Campus UAM, 28049 Madrid. Fax : +34-915854760, e-mail : abahamonde@icp.csic.es

# Introducción

La Reducción Catalítica Selectiva (SCR) de  $NO_x$  con  $NH_3$  como agente reductor, es la tecnología más económica y eficaz implantada a nivel mundial para el control de las emisiones de  $NO_x$  en centrales térmicas. Sin embargo, el uso de amoníaco, presenta grandes inconvenientes tanto por los problemas de seguridad que conlleva, como por la contaminación adicional que originarían las posibles emisiones de amoníaco no consumido en reacción. De este modo, llegar a sustituir este reductor convencional, por otro como el metano, principal componente del gas natural, resulta altamente atractivo, no sólo por la mayor disponibilidad y menor peligrosidad de este último, sino porque su uso podría contribuir a la depuración de los gases de salida de las cada vez más numerosas centrales térmicas de gas natural que se están construyendo en la actualidad en todo el mundo, sin costes adicionales. Puesto que la SCR de  $NO_x$  es una reacción compleja, las propiedades de los sistemas catalíticos involucrados pueden ser de capital importancia en la eficacia final del proceso. El objetivo de este trabajo ha sido el estudio de la influencia que la temperatura de calcinación ejerce sobre las propiedades fisicoquímicas de los sistemas catalíticos basados en Pd/ZrO<sub>2</sub> y su reflejo en la actividad y selectividad para la SCR de los  $NO_x$  con  $CH_4$  en presencia de  $O_2$ .

# **Parte Experimental**

Los catalizadores preparados en este trabajo están constituidos por un soporte de óxido de zirconio sulfatado de *MelChemicals* (MIII con un 5-6 % de sulfatos en su composición) sobre el cual se ha dispersado y depositado la fase activa, 0.4 % en peso de Pd, mediante impregnación incipiente de la correspondiente sal precursora. La fase de paladio se ha estabilizado sobre el soporte correspondiente mediante tratamientos térmicos a 500°C, 550°C ó 650 °C, durante 4 horas en atmósfera de aire.

La caracterización químico-física de los catalizadores así preparados se ha realizado por diversas técnicas, análisis elemental por ICP, estructura por DRX, área superficial y porosidad mediante isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, acidez y dispersión metálica por quimisorciones selectivas, etc. Para cuantificar las distintas fases cristalinas presentes en el óxido de zirconio se ha aplicado a los correspondientes difractogramas en polvo la ecuación de Toraya et al. [1]. Las medidas de actividad catalítica se llevaron a cabo en un reactor tubular de lecho fijo que opera en régimen integral, en las siguientes condiciones de operación: [NO] = 1000 ppm, [CH<sub>4</sub>] = 2000 ppm, [O<sub>2</sub>] = 5 %, resto He, GHSV = 40,000 h<sup>-1</sup>, V<sub>lineal</sub> = 0.5 mNs<sup>-1</sup>, intervalo de temperaturas: 350-500°C.

Los análisis de entrada y salida del reactor se han realizado en continuo mediante quimioluminiscencia, en un analizador modelo Luminox 201 de BOC para los  $NO_x$ , y por cromatografía de gases, con un modelo HP Series II 5890, para las concentraciones de  $CO_2$ ,  $CH_4$  y  $O_2$ .

#### **Resultados y Discusión**

En la Tabla 1 aparecen recogidas distintas propiedades de los catalizadores estudiados y su comparación con el material de partida. La incorporación de Pd en medio ácido y la temperatura de tratamiento ejercen un efecto importante tanto en el

área superficial como en el contenido en sulfatos de los catalizadores. Adicionalmente, también la distribución de las fases cristalinas ha sufrido una importante variación, disminuyendo con el tratamiento.

| CATALIZADOR               | $SO_4^{2-}(\%)$ | $S_{BET} (m^2/g)$ | % Fase Tetragonal |
|---------------------------|-----------------|-------------------|-------------------|
| MIII                      | 5,1             | 60                | 100               |
| ZIII-3 T <sub>500°C</sub> | 5,4             | 119               | 28                |
| ZIII-5 T <sub>550°C</sub> | 4,9             | 115               | 50                |
| ZIII-4 T <sub>650°C</sub> | 3,1             | 68                | 1                 |

Tabla 1. Propiedades de los catalizadores estudiados

En cuanto a la actividad catalítica, en la Figura 1, se recogen los resultados de conversión de óxido nítrico en el intervalo de temperaturas estudiado.



Como se puede apreciar, la temperatura de tratamiento ejerce un efecto negativo sobre la conversión, obteniéndose los mejores resultados de reducción de NO con el catalizador tratado a 500°C. Independientemente de las variaciones previsibles en el área superficial que sufren los catalizadores con la temperatura de calcinación, los cambios en el contenido en sulfatos y en la distribución de las fases cristalinas, pueden tener una gran

Fig 1.- Influencia de la temperatura de operaciópercusión en los resultados obtenidos.

En el óxido de zirconio, dependiendo del método de preparación y/o de la presencia de ciertas sustancias dopantes en su composición [2], puede llegar a aparecer a baja temperatura, la fase cristalina tetragonal metaestable. Así, a partir de los resultados de DRX se observa un 100 % de fase metaestable tetragonal en el material de partida, mientras que en el resto hay mezcla de ambas fases hasta 650°C, en que el ZrO<sub>2</sub> aparece como fase monoclínica.

Resultados en la literatura para otras reacciones [3], apuntan al contenido en esta fase metaestable tetragonal del  $ZrO_2$  como el factor determinante en la actividad catalítica, sin embargo a la vista de los resultados obtenidos en este trabajo, es precisamente la posibilidad de transición de una a otra fase cristalina la que parece determinar, junto con el área superficial y el contenido en sulfatos, y por tanto con la acidez residual del mismo, la actividad DeNO<sub>x</sub> del catalizador.

#### Conclusiones

La temperatura de calcinación afecta profundamente a la actividad del catalizador correspondiente. Este cambio en la actividad puede estar relacionado con el contenido residual de sulfatos, con la distribución de fases cristalinas, y, en menor grado, con el área superficial resultante del tratamiento.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen a la *Comunidad Autónoma de Madrid* la financiación del proyecto 07M/0119/2000 para la realización de este trabajo.

#### **Bibliografía**

[1] H. Toraya, M. Yoshimura and S. Somiya, J. Am. Ceram. Soc., 67 (1984) C-119.

- [2] J.C. Yori, C.L. Pieck, M. Parera, Catal. Lett., 52 (1998) 3.
- [3] C. R. Vera, C. L. Pieck, K. Shimizu, J. M. Parera, Appl. Catal., A, 230 (2002) 137.

P-052

# REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA (RCS) DE NO CON NH<sub>3</sub> SOBRE ZEOLITAS NATURALES CAMBIADAS CON COBRE EN PRESENCIA DE H<sub>2</sub>O Y SO<sub>2</sub>

R. Moreno Tost<sup>1</sup>, J. Santamaría González<sup>1</sup>, P. Maireles Torres<sup>1</sup>, E. Rodríguez Castellón<sup>1</sup>, A. Jiménez López<sup>1</sup>, M. A. Autié<sup>2</sup>, E. González<sup>3</sup>, M. Carreras Glacial<sup>2</sup>, C. De las Pozas<sup>4</sup>. <sup>1</sup>Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía Facultad de Ciencias. Universidad de Málaga. Campus de Teatinos. 29071 Málaga (España). E-mail: rmtost@uma.es <sup>2</sup>Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Ciudad de la Habana, Cuba. <sup>3</sup>Instituto Superior Pedagógico "Enrique José Varona", Cuba. <sup>4</sup>Centro de Gerencia de Programas y Proyectos Priorizados, Cuba..

Los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) producidos en los procesos de combustión a alta temperatura, tanto desde fuentes estacionarias como móviles, constituyen uno de los principales problemas medioambientales en nuestros días. La eliminación de los NO<sub>x</sub> de los gases emitidos desde fuentes estacionarias se puede lograr eficientemente utilizando el proceso RCS (reducción catalítica selectiva). Esta tecnología fue inicialmente desarrollada en Japón en la década de los 70 y actualmente está ampliamente extendida por el mundo. Este método se basa en la reacción del NO con el NH<sub>3</sub> para producir N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O según la reacción:

 $4NO + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O$ 

También como agentes reductores se pueden utilizar hidrocarburos (1, 2) o monóxido de carbono, como ocurre en el caso de los catalizadores de tres vías utilizados en vehículos (3).

Para el control de las emisiones de  $NO_x$  desde fuentes estacionarias, los catalizadores industriales (4) desarrollados están basados en una mezcla de  $V_2O_5$  (<1% en peso), anatasa y WO<sub>3</sub> (o MoO<sub>3</sub>). Sin embargo, estos catalizadores presentan una serie de inconvenientes como la toxicidad del vanadio y la reducción del NO a N<sub>2</sub>O a altas temperaturas. Para superar todos estos inconvenientes que presenta este catalizador industrial se han desarrollado catalizadores activos en esta reacción basados en óxidos metálicos soportados sobre alúmina (5), carbón activo (6), sólidos mesoporosos (7-9) y catalizadores basados en zeolitas sintéticas cambiadas con metales de transición (10-12). La estabilidad de las zeolitas está influenciada por la presencia de vapor de agua y SO<sub>2</sub> y se sabe que esta estabilidad frente al vapor de agua depende de la relación Si/Al, siendo mayor su estabilidad cuanto mayor es esta relación. En este contexto, las zeolitas naturales se presentan como una alternativa a las zeolitas sintéticas. Kim y col. han estudiado diversas zeolitas naturales coreanas cambiadas con distintos metales en la RCS tanto con NH<sub>3</sub> como con propeno (13) viendo que eran activas y estables aun en presencia de vapor de agua y SO<sub>2</sub> (14). A resultados parecidos llegó Mishima y col. con una zeolita natural japonesa (15).

En este marco de investigación, se han ensayado dos zeolitas naturales, mordenita y clipnoptilolita, de procedencia cubana, cambiadas con cobre, sin calcinar y calcinadas a 500 °C en la RCS de NO con amoniaco en presencia de H<sub>2</sub>O y SO<sub>2</sub>, para estudiar su actividad catalítica y estabilidad en dicha reacción. Estos catalizadores han sido caracterizados utilizando distintas

técnicas como difracción de R-X, XPS, absorción atómica y reflectancia difusa UV-vis. La composición típica de la alimentación ha sido de 1000 ppm de NO, 1000 ppm NH<sub>3</sub>, 2.5% O<sub>2</sub> y como balance He, siendo el flujo total de 177 ml min<sup>-1</sup> para una velocidad espacial de 76000 h<sup>-1</sup>. En los tests con presencia de 10% de vapor de agua, se ha burbujeado He en un saturador que contiene agua desionizada, En los ensayos de estabilidad frente al SO<sub>2</sub> se han alimentado 65 ppm. Para cada test se ha utilizado 150 mg de catalizador con un tamaño de partícula de 0.3-0.4 mm. El análisis de los gases se realizó mediante un espectrómetro de masas acoplado a la salida del reactor.

Estos catalizadores se han mostrado muy activos en esta reacción (Fig. 1), tanto en ausencia de humedad en la alimentación como con vapor de agua, obteniéndose conversiones de NO superiores al 90% en presencia de un 10% de vapor de agua. En la reacción frente al tiempo se observa una ligera desactivación (4%) del catalizador tras 5 horas de reacción.



**Figura 1.** Conversión de NO en ausencia o presencia de 10% H<sub>2</sub>O en la alimentación. Las condiciones de reacción son las señaladas en el texto.

- [1] M. H. Kim, I-S. Nam, Y. G. Kim, J. Catal. 179 (1998) 350.
- [2] C. Torre-Abreu, C. Henriques, F. R. Ribeiro, G. Delahay, M. F. Ribeiro, Catal. Today 54 (1999) 407.
- [3] J. Kaspar, P. Fornasiero, N. Hickey, Catal. Today 77 (2003) 419.
- [4] L. G. Pinaeva, A. P. Suknev, A. A. Budneva, E. A. Paukshtis, B. S. Bal'zhinimaev, J. Molec. Catal. A 112 (1996) 115.
- [5] P. W. Park, J. S. Ledford, Appl. Catal. B 15 (1998) 221.
- [6] Z. Zhu, Z. Liu, S. Liu, H. Niu, T. Hu, T. Liu, Y. Xie, Appl. Catal. B 26 (2000) 25.
- [7] R. Moreno-Tost, J. Santamaría-González, P. Maireles-Torres, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, Appl. Catal. B 38 (2002) 51.
- [8] R. Moreno-Tost, J. Santamaría-González, P. Maireles-Torres, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, Catal. Letters 82 (2002) 205.
- [9] R. Moreno-Tost, J. Santamaría-González, P. Maireles-Torres, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, J. Mater. Chem. 12 (2002) 1.
- [10] G. Qi, R. T. Yang, R. Chang, Catal. Letters 87 (2003) 67.
- [11] S. Kieger, G. Delahay, B. Coq, B. Neveu, J. Catal. 183 (1999) 267.
- [12] Y. G. Kim, Y. C. Kim, S. B. Hong, M. H. Kim, Y. P. Kim, Y. S. Uh, Catal. Letters 57 (1999) 179.
- [13] M. H. Kim, U-C. Hwang, I-S. Nam, Y. G. Kim, Catal. Letters 44 (1998) 57.
- [14] I.-S. Nam, S. T. Choo, D. J. Koh, Y. G. Kim, Catal. Today 38 (1997) 181.
- [15] H. Mishima, K. Hashmoto, T. Ono, M. Anpo, Appl. Catal. B 19 (1998) 119.

A. Infantes Molina, J. Mérida Robles, P. Maireles Torres, E. Rodríguez Castellón y A. Jiménez López Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP del CSIC), Facultad de Ciencias. Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, 29071 e-mail: ajimenezl@uma.es

DIRECTORES ESTRUCTURANTES

Los sólidos ácidos encuentran un amplio campo de aplicaciones catalíticas en procesos de conversión química y de refino de petróleo. El uso de aluminosilicatos en catálisis heterogénea es casi tan antiguo como el concepto de catálisis. Los primeros catalizadores de craqueo empleados fueron bentonitas ácidas activadas y caolinitas, siendo éstas reemplazadas en 1960 por las zeolitas con una mayor área superficial, estructura tridimensional abierta y propiedades químicas modulables. Sin embargo, debido al limitado tamaño de poro que poseen resultan poco adecuadas para el tratamiento de moléculas voluminosas. De ahí que la demanda de sólidos capaces de proporcionar catalizadores y adsorbentes para un espectro mucho más amplio de moléculas, provocara grandes esfuerzos en la síntesis de nuevos materiales. En 1992 científicos de la compañía Mobil prepararon aluminosilicatos mesoporosos con una estructura porosa uniforme utilizando tensoactivos iónicos como agentes directores estructurantes<sup>1</sup> (MCM-41, MCM-48). Más recientemente, se han utilizado tensoactivos no iónicos de tipo polioxietilenalquiléteres para la síntesis de sílice mesoporosa  $(MSU X)^{2,3,4}$  Este tipo de tensoactivos están disponibles comercialmente y tienen gran variedad de aplicaciones además de ser biodegradables y más baratos que los iónicos. La familia de materiales mesoporosos denominados MSU X forman estructuras tridimensionales con canales pero adolecen de falta de regularidad a largo alcance, aunque poseen diámetros de poros uniformes y modulables, en un rango comparable a los materiales de tipo MCM-41<sup>5,6</sup>.

El objetivo del presente trabajo es abaratar el coste de la preparación de sílice mesoporosa dopada con circonio mediante el uso de reactivos económicos. De esta forma, se han sustituido los reactivos comúnmente usados para la obtención de materiales tipo M41S (alcoxisilanos, alcóxidos de circonio y tensoactivos iónicos como cetiltrimetiltrimetilamonio) por otros más económicos tales como silicato sódico, cloruro de circonilo y Triton X100. Guth y col 5,6 y a estudiaron el efecto de parámetros tales como pH, temperatura, concentración iónica del medio de reacción, relación molar tensoactivo/sílice, etc., sobre las características estructurales, químicas y texturales de la sílice mesoporosa resultante, usando silicato sódico como fuente barata de silicio y Triton X100 como tensoactivo no iónico. En nuestro caso, con objeto de estudiar la posibilidad de modular la cantidad de circonio presente en el sólido poroso final, se ha sintetizado una familia de materiales que van desde la sílice pura hasta relaciones molares Si/Zr= 10, 7 y 5. Así, se han obtenido materiales mesoporosos con distintas propiedades texturales y ácidas, y con potencial aplicación como soportes para la obtención de catalizadores.

La síntesis se llevó a cabo añadiendo cloruro de circonilo y una disolución acuosa de silicato sódico sobre una disolución ácida (HCl 1M) de Triton X100, de forma que la relación molar Triton/(Si+Zr) fue de 0.24. Tras reacción a temperatura ambiente durante varios días, se procedió al filtrado, lavado con agua, secado y calcinación (6 h a 550 °C) de los sólidos resultantes. Estos materiales se caracterizaron utilizando DRX, adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K, XPS, ATD-TG, análisis elemental (CNH), espectroscopía infrarroja y DTP-NH<sub>3</sub> para evaluar la acidez total de los sólidos.

P-054

Todos los materiales muestran una única señal de difracción a bajo ángulo (Figura 1), lo que pone de manifiesto la carencia de orden estructural a larga distancia, al igual que han mostrado otros autores para sílice mesoporosa obtenida usando Triton X100 como tensoactivo, tanto a partir de TEOS<sup>6</sup> como de silicato sódico<sup>5</sup> como fuentes de silicio.

En la Tabla 1 puede comprobarse como el espaciado aumenta con el contenido en circonio, lo que parece indicar que tiene lugar la incorporación de circonio a la red de sílice. Esta incorporación además provoca una disminución en la superficie específica BET y un incremento en la acidez total determinada por DTP-NH<sub>3</sub>.



| Material | Acidez (µmol<br>NH <sub>3</sub> des m <sup>-2)</sup> | d <sub>100</sub><br>(nm) | $\frac{S_{BET}}{(m^2 g^{-1})}$ | $(\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$ | $\frac{\text{Sac}^*}{(\text{m}^2 \text{ g}^{-1})}$ | d <sub>med</sub> poro*<br>(nm) |
|----------|--|--------------------------|--------------------------------|-------------------------------|--|--------------------------------|
| Sílice   | 0.32   | 3.1                      | 937                            | 0.464                         | 930  | 1.8                            |
| SiZr10   | 2.33   | 3.8                      | 668                            | 0.353                         | 714  | 1.9                            |
| SiZr7    | 2.61   | 5.4                      | 549                            | 0.314                         | 558  | 2.1                            |
| SiZr5    | 3.17   | 5.6                      | 532                            | 0.315                         | 552  | 2.2                            |

\*Calculado por el método de Cranston e Inkley.

Estos materiales poseen buenas propiedades texturales, además de una elevada acidez que aumenta al hacerlo el contenido en circonio. Todo ello, junto con el abaratamiento de los reactivos y el proceso de síntesis, los hacen buenos candidatos para su uso como soporte en la obtención de catalizadores.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W.

Sheppard, S.B. Mc Culle, J.B. Higgins, J.L. Schlender, J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 10834.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> S.A. Bagshaw, E. Prouzet, T.J. Pinnavaia, Science 269(1995) 1242.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> J.L. Blin, A. Becue, B. Pauwels, G. Van Tendeloo, B.L.Su, , Microporous and Mesoporous m Materials 44-45 (2001) 41-51.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> S. Valange, J-L. Guth, F. Kolenda, S. Lacombe, Z. Gabelica, Microporous and Mesoporous Materials 35-36 (2000) 597-607.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>L. Sierra, J-L. Guth, Microporous and Mesoporous Materials 27 (1999) 243-253.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> L. Sierra, B. López, J-L. Guth, Microporous and Mesoporous Materials 39 (2000) 519-527.

# PREPARACIÓN DE CATALIZADORES DE PT SOPORTADO SOBRE ÓXIDO DE LANTANO EMPLEANDO PRECURSORES BÁSICOS: ESTUDIO NANOESTRUCTURAL MEDIANTE MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE ALTA RESOLUCIÓN

S. Bernal, J.J. Calvino, R. Franco, J.M. Gatica, J.A.Pérez-Omil, M.P. Rodríguez-Luque Departamento de Ciencia de los Materiales, Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Universidad de Cádiz . Facultad de Ciencias. Apartado 40 Puerto Real, 11510-Cádiz.

El óxido de lantano ha sido estudiado como soporte de fases metálicas y como promotor, en catalizadores soportados sobre  $Al_2O_3$ , no sólo por su interés en procesos catalíticos concretos (1) sino, además, por haber sido incluidos algunos catalizadores Metal/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre aquellos que exhibían efectos de interacción fuerte metal-soporte (2), a pesar de no ser el La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> precisamente un óxido reducible.

Las propiedades químicas características de este óxido, un óxido básico, tienen una influencia decisiva sobre las propiedades nanostructurales de la fase metálica soportada. En (3), un estudio exhaustivo mediante Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HREM) muestra que el empleo de disoluciones ácidas de precursores metálicos da lugar, durante la etapa de impregnación, a efectos de redisolución intensos del óxido de lantano, resultando finalmente una fase metálica que queda mezclada a nivel atómico con la masa del soporte redisuelto. De acuerdo con las imágenes HREM experimentales, no se puede hablar en este caso de un catalizador metálico soportado convencional, consistente en un sistema de nanoparticulas metálicas bien definidas sobre la superficie de los cristales del soporte sino, más bien, de catalizadores en los cuales el componente metálico se encuentra disperso a nivel atómico en forma de una fase compleja en la que existe un íntimo contacto con los átomos del soporte. El comportamiento frente a los tratamientos típicos de activación así como la reactividad de estos catalizadores frente a moléculas como el H<sub>2</sub> o el CO resulta, por este motivo, peculiar.

Con estos antecedentes, el objetivo de este trabajo ha sido específicamente el de estudiar la influencia que tendría sobre las características nanoestructurales de la fase metálica el empleo de precursores metálicos de naturaleza básica. Haciendo uso de estos precursores se evitaría la reacción ácido-base que conlleva a la redisolución del soporte y, por tanto, se favorecería la nucleación de una fase metálica dispersa de características netamente distintas de las obtenidas con precursores ácidos.

Se ha preparado, por tanto, un catalizador  $Pt(1\%)/La_2O_3$  empleando como precursor una disolución de  $[Pt(NH_3)_4](OH)_2$  haciendo uso de la técnica de impregnación a humectación incipiente. El catalizador preparado ha sido caracterizado estructuralmente mediante DRX y Microscopía Electrónica de Alta Resolución. Se han realizado asimismo medidas de quimisorción de hidrógeno y de DTP de H<sub>2</sub> para estimar la capacidad de interacción del catalizador con una molécula sonda clásica. Aunque la mayor parte de los estudios de caracterización se han centrado en el estado del catalizador tras ser sometido a tratamientos de reducción en hidrógeno (mezcla 5% H<sub>2</sub>/Ar) en un amplio rango de temperaturas, se ha considerado también el estudio de catalizadores que habían sido precalcinados al aire antes de ser reducidos, por ser los tratamientos de calcinación una de las etapas habituales en los protocolos de preparación de catalizadores metálicos soportados.

Las imágenes HREM del catalizador reducido a 150°C, Figura 1(a), muestran claramente la formación en este caso de partículas nanométricas 3D bien definidas sobre el soporte. El análisis de las franjas observadas en estas imágenes mediante técnicas FFT permite afirmar que se trata de partículas de Pt metálico. Una fracción de la superfície de las partículas metálicas observadas tras este tratamiento, aparece decorada con material proveniente del soporte. Dicha fracción aumenta al

realizar el tratamiento de reducción a 500°C, Figura 1(b). No obstante no puede relacionarse este proceso de decoración de la superficie metálica con un proceso de reducción del soporte sino, más bien, con procesos de descomposición de las fases de tipo hidroxicarbonato e hidróxido de lantano, presentes en el soporte de partida (4). En efecto, un tratamiento de calcinación en inerte a 500°C, tras la reducción a 150°C, Figura 1(c), genera fenómenos de decoración análogos a los observados en el tratamiento en hidrógeno a 500°C. En este último caso debe descartarse totalmente que tenga lugar la reducción del soporte.

Por último mencionaremos que los tratamientos de calcinación previos al de reducción tienen efectos severos sobre la nanoestructura de la fase metálica. Compárese la imagen de la Figura 1(d), correspondiente a una muestra precalcinada a 500°C en He y posteriormente reducida a 150°C, con la correspondiente a la reducción directa, Figura 1(a).



**Figura 1.-** Imágenes HREM representativas del estado del catalizador Pt(1%)/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: (a) Tras reducción directa a 150°C del precursor; (b) Tras reducción directa a 500°C del precursor ; (c) Tras reducción directa a 150°C del precursor seguida de calcinación en inerte a 500°C; (d) Tras calcinación en He del precursor, seguida de reducción a 150°C.

# Referencias

- 1. F. Le Normand, J. Barrault, J. Breault, R. Breault, L. Hlarie, A. Kiennemann ; J Phys. Chem, <u>95</u> (1991) 257
- 2. R.F. Hicks, Q.-J. Yen, A.T. Bell.; J. Catal., <u>89 (1984)</u> 498
- S. Bernal, J.J. Calvino, C. López-Cartes, J.M. Pintado, J.A. Pérez-Omil, J.M. Rodríguez-Izquierdo, K. Hayek, G. Rupprechter; Catal Today <u>52</u> (1999) 29
- 4. S. Bernal, F.J. Botana, R. García, J.M. Rodríguez-Izquierdo ; React. of Solids, 4\_(1987) 23

#### Agradecimientos

Este trabajo ha recibido financiación del MCYT (MAT2002-02782) y de la Junta de Andalucía (Grupos FQM-110 y FQM-334). Las imágenes HREM experimentales se han registrado en las instalaciones de la División de Microscopía Electrónica de los SCCYT de la UCA.

Herranz, T.; Mohedano, A.F.; Casas, J.A.; Rodríguez, J.J. Área de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid Campus de Cantoblanco. 28049 Madrid

# Introducción

Los compuestos aromáticos se consideran contaminantes prioritarios de las aguas según la normativa ambiental europea. En la legislación española el límite de vertido de fenol es de 1 ppm (Reglamento del Dominio Público Hidráulico) y su concentración máxima en aguas para consumo humano es de 5 ppb (RD 1138/90).

Los métodos biológicos de depuración son poco efectivos para la degradación de compuestos fenólicos, cuando su concentración supera las 70 ppm, debido a su elevada toxicidad. En estos casos es necesario aplicar métodos físicos y/o químicos para su eliminación, aunque no solucionan el problema de forma definitiva debido a que los compuestos secundarios originados en los procesos químicos son más tóxicos que los compuestos de partida (1).

La hidrogenación catalítica se presenta como una tecnología prometedora para reducir la toxicidad de los compuestos fenólicos. El conocimiento de esta técnica ha favorecido su utilización en la descontaminación de efluentes líquidos empleando metales nobles como fase activa (2). Esta tecnología ha sido aplicada en la hidrogenación de fenol en fase orgánica, tanto gaseosa como líquida, orientada fundamentalmente a la obtención de intermedios de reacción utilizados en la síntesis de compuestos de interés industrial como el ácido adípico y la -caprolactama.

En el presente trabajo se ha estudiado la hidrogenación catalítica de fenol en fase acuosa y condiciones suaves de temperatura y presión, utilizando catalizadores de paladio soportado sobre carbón activo granular, analizándose la influencia de las condiciones de preparación sobre la actividad de los catalizadores.

# Materiales y Métodos

La preparación de los catalizadores se realizó por el método de impregnación por mojado incipiente (3), utilizando como soporte carbón activo granular de 1,5 mm de diámetro medio (Merck). Se prepararon series de catalizadores en los que se varió tanto la concentración de fase activa como la naturaleza de la sal precursora (0,5, 0,75, 1, 1,5 y 3% w/w Pd utilizando PdCl<sub>2</sub> y 3% w/w Pd utilizando PdNO<sub>3</sub> y Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>). Se estudiaron diferentes temperaturas de calcinación (150, 200 y 250°C) y de reducción (150, 170 y 190°C). La caracterización físico-química del soporte y de los catalizadores preparados se realizó utilizando diferentes técnicas: porosimetría de intrusión de Hg, adsorción de N2, DRX, TPR y XPS.

La actividad de los catalizadores se determinó en un reactor de lecho fijo, con regulación y control de presión, temperatura, caudal de gas y caudal de líquido. La concentración inicial de fenol fue 1.000 mg/L. Las condiciones de reacción utilizadas fueron previamente estudiadas para optimizar la conversión de fenol ( $m_{cat} = 0.5$  g, T = 150°C, P = 9 bar,  $Q_{H2} = 60 \text{ mL/min y } t_E = 98.000 \text{ g}_{cat} \text{ min/mol}$ ). Los catalizadores fueron reducidos *in situ* con H<sub>2</sub> y saturados previamente con fenol para evitar el efecto de la adsorción.

El análisis de las muestras se realizó mediante GC/MS (Saturn 2100 T, Varian) con una columna capilar (Chrompack SIL 8 CB Low Bleed) de 30 m x 0.25 mm. La extracción de los productos de reacción de la fase acuosa se realizó con cartuchos Sek-Pak Plus 18 (Waters) utilizando acetonitrilo como eluyente. Adicionalmente, el fenol se cuantificó mediante HPLC (Prostar, Varian) con detector Diode Array empleando una columna capilar C<sub>18</sub> y una mezcla acetronitrilo:agua 50% v/v como fase móvil. La ecotoxicidad del fenol y de los productos de reacción se determinó mediante un ensayo normalizado de ecotoxicidad (Microtox Acute Toxicity Test, SCI 500 Analyzer) de acuerdo a la norma ISO 11348-3 (1998), utilizando bacterias liofilizadas de *Vibrio fisheri*.

# Resultados y Discusión

Los productos de reacción detectados en los ensayos de actividad fueron únicamente ciclohexanona y ciclohexanol. Los experimentos realizados para evaluar el efecto del contenido de Pd, utilizando catalizadores preparados a partir de PdCl<sub>2</sub> como precursor, mostraron una tendencia exponencial creciente en la conversión de fenol desde un 21% para el catalizador con 0,5% Pd hasta conversión total para el de 3% Pd. La selectividad y el rendimiento a ciclohexanol muestran una tendencia similar, que va del 24 al 95% para la selectividad y del 5 al 95% para el rendimiento. El elevado rendimiento y selectividad a ciclohexanol reducen significativamente la toxicidad del efluente debido a la menor ecotoxicidad de este compuesto en comparación con el fenol de partida y la ciclohexanona formada como intermedio de reacción.

La temperatura de calcinación óptima para el intervalo estudiado fue de 250°C utilizando un catalizador con 0,75% Pd reducido a 150°C. Si bien la conversión de fenol no mejoró significativamente, se obtuvieron mayores selectividad y rendimiento a ciclohexanol (81 y 71%, respectivamente).

Respecto a la temperatura de reducción, los mejores resultados se obtuvieron con la menor temperatura estudiada (150°C) utilizando catalizadores con 1% Pd y calcinados a 200°C. La conversión de fenol, en este caso, fue del 85% y la selectividad y rendimiento fueron del 71 y 60% respectivamente.

Finalmente, el estudio de los distintos precursores utilizados se llevó a cabo empleando catalizadores con 3% Pd calcinados a 200°C y reducidos a 170°C. El catalizador preparado a partir de  $Pd((NO)_3)_2$  como precursor no mostró actividad catalítica, mientras que los preparados con  $PdCl_2$  y  $Pd(CH_3COO)_2$  producen una conversión de fenol elevada, incluso total en el primer caso. El rendimiento a ciclohexanol también fue mayor en el caso del catalizador preparado con  $PdCl_2$ .

# Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación del presente trabajo a la CICYT (PPQ2000-1763-CO3-01) y a la CAM (07M/0039/2002).

- (1) Y. Ukisu, S. Kameoka and T. Miyadera (2000) "Catalytic dechlorination of aromatic chlorides with noble-metal catalysts under mild conditions: Approach to practical use". *Applied Catalysis B: Environmental*, 27, 97-104.
- (2) C. Schüth and R. Martin (1998) "Hydrodechlorination and hydrogenation of aromatic compounds over palladium on alumina in hidrogen-saturated water" *Applied Catalysis B: Environmental*, 18, 215-221.
- (3) M.L. Toebes, J.A. van Dillen, K.P. de Jong (2001) "Synthesis of supported palladium catalysis". *Journal of Molecular Catalysis A*, 173, 75-98.

# ESTUDIO DE LA DISPERSIÓN METÁLICA EN CATALIZADORES DE PALADIO SOPORTADO SOBRE ÓXIDO DE CERIO MEDIANTE QUIMISORCIÓN DE HIDRÓGENO Y MICROSCOPÍA HREM

S. Bernal<sup>a</sup>, J.J. Calvino<sup>a</sup>, J.M. Gatica<sup>a</sup>, C. Mira<sup>a</sup>, P. Fornasiero<sup>b</sup> y J. Kaspar<sup>b</sup> <sup>a</sup> Departamento de Ciencia de los Materiales, Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Universidad de Cádiz. Facultad de Ciencias. Apartado 40. E-11510. Puerto Real (Cádiz). Spain.<sup>b</sup> Dipartimento de Scienze Chimiche, Università di Trieste, Via Giorgieri 1, I-34127 Trieste, Italy

Los catalizadores de paladio soportado sobre óxido de cerio puro o basados en este óxido tienen una importante presencia en los sistemas anticontaminación (catalizadores TWC) que incorporan los automóviles para el tratamiento de los gases de combustión. En particular, el paladio se relaciona con la oxidación a baja temperatura de los hidrocarburos inguemados. Con el objetivo de estudiar los fenómenos que originan la desactivación de los catalizadores tipo TWC relativos a la pérdida de paladio activo por sinterización o encapsulamiento por el soporte, son necesarios métodos que proporcionen la fracción de paladio en la superficie del catalizador. A diferencia de otros metales nobles, caso del platino o del rodio, el uso de técnicas convencionales de quimisorción utilizando H<sub>2</sub> como molécula sonda ha tenido que ser adaptado de acuerdo con la compleja química del sistema H-Pd. Junto a la fuerte dependencia que muestra la estabilidad de los hidruros de paladio frente a las condiciones experimentales utilizadas en los estudios de quimisorción, el tamaño de las partículas metálicas afecta significativamente a la misma estequiometría de estas fases (1). En este sentido, se ha propuesto el uso de presiones bajas de adsorbato y temperaturas de adsorción moderadamente altas en un intento de limitar la formación de la fase  $\beta$ -hidruro para la caracterización de paladio soportado sobre alúmina o sílice (2). En el caso de los catalizadores constituidos por  $CeO_2$ , la aparición de intensos fenómenos de spillover de hidrógeno, esto es, la migración de especies hidrógeno inicialmente presentes en el metal hacia el soporte, complica adicionalmente la interpretación de las medidas de quimisorción de  $H_2$  (3) por lo que no se dispone en la actualidad de una metodología válida para estos sistemas.

En este trabajo se presenta el estudio realizado sobre catalizadores de paladio soportado sobre CeO<sub>2</sub> y Ce<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.4</sub>O<sub>2</sub> con el objetivo de definir las condiciones experimentales de las medidas de quimisorción de H<sub>2</sub> que mejor permitan la estimación de la dispersión del paladio en catalizadores donde se producen fenómenos de spillover de hidrógeno. Paralelamente a este estudio se ha realizado la caracterización de la fase metálica mediante microscopía HREM que permite la obtención de la dispersión metálica a partir de la medida directa del tamaño de las partículas dispersas. Esta metodología de caracterización fue aplicada con éxito en el caso de catalizadores de Pt y Rh soportados sobre óxido de cerio puro u óxidos binarios basados en el de cerio (4).

Los catalizadores aquí investigados,  $Pd(0,5\%)/CeO_2 \ y \ Pd(0,5\%)/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$ , fueron preparados mediante impregnación a humedad incipiente a partir de disoluciones de sales metálicas sin cloro. Los óxidos utilizados como soporte son texturalmente estables con un área superficial específica BET de 20 y 30 m²/g para CeO<sub>2</sub> y Ce<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.4</sub>O<sub>2</sub> respectivamente. Con el objeto de disponer de muestras con diferente dispersión metálica se realizaron tratamientos de sinterización en atmósfera oxidante de O<sub>2</sub>(5%) de catalizadores inicialmente sometidos a tratamientos de reducción severa a 900° C en atmósfera reductora de H<sub>2</sub>(5%). Adicionalmente, se ha contado con un catalizador de Pd(2%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizado como referencia. La activación de los catalizadores se realizó a 350° C (1 hora) en flujo de H<sub>2</sub>(5%) seguido de un tratamiento de evacuación a 500° C (1 hora). Las medidas de quimisorción se han realizado en un analizador automático Micromeritics ASAP 2000. Las variables experimentales investigadas son las relativas a la presión de adsorbato, la temperatura de adsorción, y la realización de una segunda isoterma con un tratamiento de evacuación intermedio, bajo alto vacío, a tiempos variables. Para el estudio HREM se ha utilizado

un microscopio electrónico JEOL 2000EX operando a 200 kV y con una resolución estructural de 0,21 nm. Las imágenes HREM fueron analizadas utilizando el software SEMPER 6+.

La Tabla 1 recoge algunos de los resultados correspondientes a los estudios de quimisorción de H<sub>2</sub> realizados sobre un catalizador de Pd/CeO<sub>2</sub> para el que fue determinado un tamaño de partícula metálica promedio de 3,1 nm y una dispersión metálica del 37% mediante microscopía HREM. Las elevadas relaciones H/Pd y los excesivamente prolongados tiempos de equilibrio necesarios para alcanzar el primer punto de la isoterma ponen de manifiesto la existencia de fenómenos de spillover de hidrógeno en el intervalo de temperaturas –60° C/100° C. En el caso de realizar la adsorción de H<sub>2</sub> a –90° C, el consumo de hidrógeno por el soporte se limita significativamente; no obstante, son necesarios tiempos de evacuación prolongados entre la primera y la segunda isoterma para descomponer efectivamente el hidruro de paladio que se forma a esta baja temperatura.

Tabla 1. Resultados correspondientes a la quimisorción de H<sub>2</sub> en el catalizador Pd/CeO<sub>2</sub>

| T ads. (° C) | Tiempo            | H/Pd                  | Tiempo            | H/Pd                  | D(%) <sup>b</sup> |
|--------------|-------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|
|              | Equilibrio (min.) | 1º Isot. <sup>a</sup> | Evacuación (min.) | 2º Isot. <sup>a</sup> |                   |
| 100          | 210               | 2,75                  | -                 | -                     |                   |
| 25           | 960               | 2,20                  | 60                | 0,90                  | 130               |
| -60          | 202               | 1,95                  | 60                | 0,75                  | 120               |
| -90          | 8                 | 0,78                  | 30                | 0,21                  | 57                |
| -90          | 7                 | 0,77                  | 60                | 0,24                  | 53                |
| -90          | 8                 | 0,76                  | 120               | 0,30                  | 46                |
| -90          | 7                 | 0,76                  | 180               | 0,33                  | 43                |

<sup>a</sup> Relación H/Pd obtenida mediante extrapolación a presión 0 de los datos correspondientes al intervalo de presiones 2-10 Torr (para T ads. 100° C y 25° C) o 50-200 Torr (para T ads. -60° C y -90 °C). En todos los casos se asumió una estequiometría H:Pd<sub>s</sub> = 1. <sup>b</sup> Dispersión metálica estimada mediante diferencia de los datos correspondientes a la primera y la segunda isoterma

# Bibliografía

- 1. Züttel, Ch. Nützenadel, G. Schmid, D. Chatouni, L. Schlapbach; J. Alloys Compd., 293-295 (1999) 472-475
- 2. V. Ragaini, R. Giannantonio, P. Magni, L. Lucarelli, G. Leofanti; J. Catal., 146 (1994) 116-125
- 3. J.M. Gatica, R.T. Baker, P. Fornasiero, S. Bernal, J. Kaspar; J. Phys. Chem. B, 105 (2001) 1191-1199
- S. Bernal, J.J. Calvino, M.A. Cauqui, J.M. Gatica, C. López-Cartes, J.A. Pérez Omil, J.M. Pintado; Catal. Today, <u>77(4)</u> (2003) 385-406

# Agradecimientos

Este trabajo ha recibido financiación del Programa de Acciones Integradas de Investigación Científica y Técnica (Ref. HI2000-0193) y el Proyecto MAT-2002-02782 del MCYT.

# ESTABILIDAD DE MATERIALES MESOPOROSOS Fe-SBA-15 EN PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

G. Calleja<sup>1</sup>, J.A. Melero<sup>1</sup>, F. Martínez<sup>1</sup>, R. Molina<sup>1</sup> y K. Lazar<sup>2</sup> <sup>1</sup>Departamento de Tecnología Química, Ambiental y de los Materiales. Universidad Rey Juan Carlos C/Tulipán S/N, 28933. Móstoles (Madrid) Tfno: ++34 91 488 7087. Fax: ++34 91 664 749 e-mail: f.martinez@escet.urjc.es <sup>2</sup>Institute of Isotope and Surface Chemistry, CRC, HAS, Budapest, P.O.B. 77, H-1525, Hungary

#### Introducción

La oxidación húmeda avanzada en presencia de catalizadores heterogéneos se presenta como una interesante alternativa en el tratamiento de aguas residuales. Este tipo de procesos se basa en la formación de radicales hidroxilo (HO), que debido a su elevado potencial oxidante ofrecen una baja selectividad y una alta velocidad de oxidación.

Los procesos Fenton basados en el empleo de peróxido de hidrógeno con catalizadores heterogéneos de hierro son una de las alternativas para la generación de radicales hidroxilo. En esta línea, la heterogeneización de centros activos de hierro sobre diferentes soportes (zeolitas, arcillas, óxidos metálicos...) ha despertado un gran interés en los últimos años<sup>1</sup>. Sin embargo, uno de los principales problemas de estos catalizadores reside en la estabilidad de las especies metálicas soportadas en las condiciones hidrotérmicas en que transcurren estos procesos (T=80-120°C; pH<3). De este modo, la desactivación del catalizador por lixiviación de las especies activas en la fase líquida de reacción es un aspecto determinante en el diseño del catalizador.

En el presente trabajo se evalúa la influencia del procedimiento empleado en la preparación de materiales mesoporosos Fe-SBA-15, sobre su actividad y estabilidad en procesos Fenton de oxidación avanzada. Asimismo, se han empleado diversas técnicas de caracterización (DRX, isotermas de adsorción de  $N_2$ , espectroscopía de UV-Vis y Mössbauer) con el objeto de relacionar la naturaleza e interacción de las especies metálicas de hierro incorporadas con su estabilidad hidrotérmica.

#### Preparación y caracterización de materiales catalíticos

La incorporación de hierro en materiales mesoporosos de tipo SBA-15 se ha llevado a cabo mediante diversos procedimientos. Las muestras SD-1 y SD-7 se prepararon a través de procesos de <u>Síntesis Directa</u>, basados en la co-condensación de las fuentes de hierro y sílice en condiciones ácidas (pH<1) empleando Pluronic 123 como surfactante de la estructura. Ambas muestras se envejecieron mediante un tratamiento hidrotérmico. En el caso de la muestra SD-1, la etapa de envejecimiento tuvo lugar al pH original de la disolución de síntesis, mientras para la muestra SD-7 se adicionó al medio una disolución NH<sub>4</sub>OH hasta conseguir un pH neutro. Por otro lado, la muestra PS-1 se preparó mediante un procedimiento <u>Post-Síntesis</u>, basado en la dispersión de una muestra de SBA-15 de silicio sin calcinar, en una disolución de etanol con una concentración de 27 g/L de Fe(Cl)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, según el método descrito por Martínez y col (2). Todas las muestras se calcinaron a 500°C durante 5 horas.

La actividad y estabilidad de estos materiales se ha estudiado en la oxidación húmeda de una solución acuosa de fenol (1000 ppm) en presencia de peróxido de hidrógeno. Este proceso se llevó a cabo en un reactor de vidrio a 100°C y una presión de aire de 7 bar. La eliminación de fenol y reducción de COT se determinó para cada uno de los catalizadores estudiados. El contenido de hierro del catalizador sólido así como el lixiviado en la disolución acuosa después de 90 minutos de reacción se determinó mediante análisis ICP-AES.

#### **Resultados y Discusión**

Los tres catalizadores mostraron una conversión completa de fenol y una elevada reducción de COT (75-80%) después de 90 minutos de reacción. En la Tabla 1 se observa que el contenido de Fe incorporado sobre el material mesoporoso SBA-15, así como la estabilidad de las especies activas de hierro (determinada como el porcentaje de metal lixiviado en la fase líquida) depende de manera notable del procedimiento desarrollado para su preparación.

**Tabla 1**. Propiedades textuales yfísico-químicas de las muestras

| Muestra                          | DS-1 | <b>DS-</b> 7 | PS-1 |
|----------------------------------|------|--------------|------|
| % Fe<br>(Cat.)                   | 1,2  | 17,0         | 2,2  |
| $S_{BET}\left(m^2\!/g\right)$    | 715  | 297          | 867  |
| $Dp(\text{\AA})^{(a)}$           | 74   |              | 68   |
| % Fe <sup>(b)</sup><br>lixiviado | 79   | 4            | 70   |

(a) Diámetro de poro según BJH

 $<sup>^{(</sup>b)}$  En la reacción de oxidación con  $[C_{\rm AT}]$ =0,6 g/L  $[{\rm H_2O_2}]_{o}$ =5,1 g/L



Figura 1. Espectros de Mössbauer (a) y DRX (b)

De acuerdo a los análisis obtenidos por espectroscopía de Mössbauer (Fig.1.a) se observa un sextete antiferromagnético a 300K para la muestra *SD*-7, característico de partículas cristalinas de hematita, como se confirma a partir de los espectros de DRX mostrados en la Figura 1.b. Asimismo, el acusado descenso de  $S_{BET}$  observado por esta muestra permite suponer que dichas partículas se encuentran recubriendo en gran extensión los canales hexagonales de la estructura mesoporosa.

Los catalizadores *PS-1* y *SD-1* evidencian también un ordenamiento hexagonal propio de materiales mesoporos tipo SBA-15 (Figura 1.b). La muestra *PS-1* presenta una transición paramagnética-antiferromagnética de 300 a 77 K, lo cual se relaciona con agregados de óxido de hierro de un tamaño aproximado entre 2-4 nm, depositados sobre los canales hexagonales del material SBA-15<sup>3</sup>. Por otra parte, la ausencia de un comportamiento magnético, incluso a baja temperatura (77 K), para la muestra *SD-1* indica la presencia de centros aislados de hierro, demostrando una dispersión de las especies metálicas más homogénea sobre la superfície del material mesoporoso.

#### Conclusiones

La estrategia de síntesis para la preparación de materiales Fe-SBA-15 determina claramente la naturaleza de las especies metálicas incorporadas y su estabilidad y actividad en procesos de oxidación tipo-Fenton.

# Bibliografía

2- F. Martinez, Y-J. Han, G. Stucky, J.L. Sotelo, G. Ovejero y J.A. Melero, Stud. Surf. Sci. Catal., 142 (2002) 1109

<sup>1-</sup> K. Pirkanniemi y M. Sillanpää, Chemosphere 48 (2002) 1047.

<sup>3-</sup> K. Lázár, G. Pál-Borbély, A. Szegedi , H.K. Beyer, Stud. Surf. Sci. Catal., 142 (2002) 1347

D.P. Serrano, G. Calleja, J.A. Botas, F.J. Gutiérrez y S. Sevillano Departamento de Tecnología Química, Ambiental y de los Materiales. ESCET, Universidad Rey Juan Carlos. C/Tulipán s/n, 28933, Móstoles, Madrid, España. e-mail: f.j.gutierrez@escet.urjc.es

# Introducción

Los materiales MCM-41 son sólidos mesoporosos descubiertos en el año 1992 [1] caracterizados por una estructura uniforme de poros con geometría hexagonal, elevado volumen de poros y alta superficie específica, y con numerosas aplicaciones en catálisis y adsorción. Se pueden sintetizar como materiales puramente silíceos o aluminosilicatos con un amplio intervalo de relaciones Si/Al en su composición. Sus propiedades hidrófobas/hidrófilas pueden modificarse variando las condiciones de síntesis o a posteriori mediante procesos de sililación [2-3]. Para comprobar sus propiedades hidrófobas, se ha realizado un estudio de estos materiales mediante ensayos de desorción térmica programada (TPD) de isopentano y agua.

# Experimental

Se han estudiado tres muestras MCM-41: una con aluminio en su estructura, Al-MCM-41 (Si/Al= 47,6), y dos muestras de MCM-41 puramente silíceas sintetizadas mediante un método sol-gel [4], utilizando para su síntesis dos surfactantes diferentes: cloruro de hexadeciltrimetilamonio (MCM-41(H)) y bromuro de deciltrimetilamonio (MCM-41(D)). Con objeto de su comparación también se han llevado a cabo ensayos con una zeolita HZSM-5 (Si/Al= 30,5). Todas las muestras se han caracterizado mediante diferentes técnicas: DRX, FTIR, MAS RMN, ICP y adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K.

Los estudios de adsorción se han realizado en un equipo Micromeritics AutoChem 2910 siguiendo el procedimiento indicado a continuación. Primeramente, la muestra se empastilla y se desgasifica en un flujo de He a 400°C durante 15 minutos. A continuación se enfría la muestra hasta 40°C, se satura por inyección de cantidades conocidas de isopentano o agua y se mantiene durante 2 horas a 40°C en el mismo flujo de He para eliminar la cantidad de adsorbato fisisorbida. Las experimentos de desorción a temperatura programada se llevaron a cabo aumentando la temperatura de la muestra entre 40 y 400°C con una rampa de calentamiento de 15°C/min. Durante todo el experimento, se registra la señal de un detector de conductividad térmica (TCD) y a partir de ésta se calcula la cantidad de adsorbato retenida por el sólido ( $W_{H2O}$ y  $W_{IP}$ ) y la temperatura correspondiente al máximo del pico de desorción ( $T_{H2O}$  y  $T_{IP}$ ), que indicará la mayor o menor afinidad de la muestra por los adsorbatos.

# **Resultados y Discusión**

La desorción térmica de isopentano o agua en todas las muestras se produce en una única etapa, excepto en el caso del sistema MCM-41(D)-agua que presenta dos picos de desorción, lo que indica la mayor complejidad de las interacciones adsorbente-agua en este material.

Según los datos mostrados en la tabla 1, el material que más cantidad de isopentano adsorbe es la zeolita HZSM-5 con valores muy superiores a los obtenidos por las muestras MCM-41, siendo de éstas el Al-MCM-41 el material que más isopentano retiene. No obstante, la zeolita HZSM-5 y el Al-MCM-41 son también los materiales más hidrofílicos, ya que adsorben cantidades de agua muy superiores a las de los otros materiales MCM-41 debido a la diferencia de densidad electrónica generada por el aluminio incorporado en su estructura. Entre los materiales mesoestructurados puramente silíceos, el MCM-41(D) adsorbe más cantidad de agua que el MCM-41(H) debido a que presenta mayor proporción de grupos silanoles, que aportan cierto carácter hidrofílico a la muestra. Esto también explica que el MCM-41(H) adsorba más cantidad de hidrocarburo que el MCM-41(D) ya que posee en su superficie mayor proporción de átomos de Silicio coordinados en un entorno tipo Q<sup>4</sup>.

De acuerdo con los valores de las temperaturas correspondientes al máximo del pico de desorción de los adsorbatos, puede decirse que el material que presenta mayor afinidad por los dos adsorbatos es la zeolita HZSM-5 seguida del Al-MCM-41. Al comparar los materiales MCM-41 puramente silíceos, el MCM-41(H) presenta mayor afinidad por el isopentano que el MCM-41(D), ya que requiere mayor temperatura para desorber el adsorbato que ha quedado retenido. En el caso del agua ambas muestras (MCM-41(H) y MCM-41(D)) presentan temperaturas de desorción similares, teniendo en cuenta la temperatura del primer pico en el caso del MCM-41(D).

Analizando los valores del índice de hidrofobicidad (HI= $W_{IP}/W_{H2O}$ ) [5], puede concluirse que el material con menor HI es la zeolita HZSM-5, y por ello puede ser considerado como material hidrofílico respecto a los demás materiales. El Al-MCM-41 también presenta un HI menor a los materiales puramente silíceos debido a su carácter hidrófilo. A la vista de los resultados, se puede afirmar que el material que presenta mejores propiedades hidrófobas es el MCM-41(H), ya que presenta el mayor HI de los cuatro materiales estudiados.



Resultados de los experimentos TPD

|                        | MCM-41(H) | MCM-41(D) | Al-MCM-41 | HZSM-5 |
|------------------------|-----------|-----------|-----------|--------|
| W <sub>IP</sub> (mg/g) | 4,6       | 3,8       | 14,3      | 32,3   |
| $T_{IP}$ (°C)          | 97,2      | 87        | 118       | 140,7  |
| $W_{H2O}(mg/g)$        | 1,7       | 2,2       | 10,2      | 24,7   |
| $T_{H2O}$ (°C)         | 87,4      | 88/138,4  | 115,4     | 118,4  |
| HI                     | 2,7       | 1,7       | 1,4       | 1,3    |

Tabla 1. Resultados del TPD de isopentano y agua de los diferentes materiales

#### Referencias

- J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T-W Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins y J.L. Schlenker, J. Am. Chem. Soc., 114 (1992) 10834.
- T. Martin, A. Galarneau, D. Brunel, V. Izard, V. Huela, A.C. Blanc, S. Abramson, F. Di Renzo and F. Fajula, Stud. Surf. Sci. Catal., 135 (2001) 178.
- 3. X.S. Zhao, G.Q. Lu y X. Hu, Micropor. Mesopor. Mater., 41 (2000) 37.
- 4. J. Aguado, D.P. Serrano y J.M. Escola, Microp. Mesopor. Mater., 34 (2000) 43.
- 5. H.K. Seo, G.Q. Lu y X. Hu, Stud. Surf. Sci. Catal., 135 (2001) 328.

# ACTIVACIÓN FOTOINDUCIDA DE PROPANO CON CATALIZADORES B/TiO 2

E. Ruiz, C. Herrera, M. A. Larrubia, L. J. Alemany. Dpto. Ingeniería Química. Facultad de Ciencias. Universidad de Málaga. Campus de Teatinos s/n, 29071. e-mail: luijo@uma.es

# Introducción

Uno de los inconvenientes de los procesos de oxidación térmica es la aparición de productos de sobreoxidación, por lo que la activación de hidrocarburos para producir productos intermedios de alto valor añadido a baja temperatura podría ser una alternativa a la oxidación parcial. Así, los procesos de transformación fotoinducidos pueden llegar a suponer una vía paralela para la producción de oxigenados a partir de hidrocarburos saturados de bajo peso molecular. Se ha abordado un estudio de la activación fotocatalítica de propano con catalizadores basados en TiO<sub>2</sub>, conteniendo boro en la formulación y activados mediante calcinación o microondas.

# Experimentación

El TiO<sub>2</sub> (usado como soporte) fue obtenido mediante precipitación por neutralización de TiCl<sub>3</sub> con amoniaco (NH<sub>4</sub>OH) a pH=8. El sólido obtenido fue repetidamente lavado y secado a 373 K en aire durante 24 horas. El boro fue incorporado de forma directa (Trimetilborato, *Avocado Research Chemicals Ltd*) en la cantidad necesaria para obtener una carga nominal en un rango entre el 1-18% en peso. Se establecieron dos vías de "activación-calcinación" de los catalizadores sintetizados; una por calcinación en aire a 673 K durante dos horas y una segunda por irradiación del material en un microondas convencional (800W y 2450 MHz) durante dos horas. Todos los materiales fueron caracterizados por ATG-TD, DRX, UV-Vis-RD y FT-IR. Las medidas de actividad se realizaron en un reactor diferencial de lecho fijo, isotermo a presión atmosférica y fotoirradiado externamente mediante una lámpara de descarga de Hg de diferente potencia (125 y 500 W). Se utilizó una masa de catalizador de 0'2 g (80<dp<120 mallas), una mezcla con una relación C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>:O<sub>2</sub>=2:1 y W/F<sub>C3</sub>=5 ghmol<sup>-1</sup> y coalimentando o no agua a la línea de alimentación. Un dispositivo para la extracción de calor, suministrado por la lámpara, permitía mantener regulada y constante la temperatura (353-393 K) en el lecho catalítico.

# Resultados y discusión

El conjunto de materiales sintetizados presenta alguna regularidad cristalina en el caso de que hayan sido calcinados y, básicamente, son detectables líneas asociadas a la fase polimórfica del titanio, anatasa. Cuando el contenido en boro es del 18%, únicamente se registra alguna línea de difracción asociada a la presencia de boro en forma de óxido segregado. La "activación" mediante microondas no induce cambios cristalográficos registrables mediante DRX. Aparentemente, la incorporación del boro sobre un material no cristalino (TiO(OH)<sub>2</sub>, precipitado) provoca un retraso de la temperatura de transición amorfo  $\rightarrow$  anatasa, sensible a la carga de boro incorporada; además de la retención adicional de agua no estructural. Se ha detectado diferencias en la acidez superficial de los materiales entre los sistemas con boro calcinados e irradiados, además de cambios de los perfiles de los espectros electrónicos (UV-Vis-RD). Un aumento del contenido en boro en los catalizadores calcinados induce cambios sensibles en la región del visible y el tratamiento por microondas provoca una disminución de la absorción en la zona de transferencia de carga  $O^2 \rightarrow Ti^{-4}$ .

La presencia de agua es esencial para alcanzar niveles estables y reproducibles de conversión de propano, favoreciendo la desorción de especies de la superficie catalítica. Con los materiales calcinados, conteniendo boro, no se han alcanzados valores de conversión de propano del 1%, superándose con el sistema con mayor carga de boro (18%) e irradiado. Básicamente, los únicos productos detectados con los sistemas calcinados son  $CO_2$  y CO, en menor proporción. Los sistemas conteniendo boro e irradiados la selectividad, mayoritariamente, está dirigida a aldehído con el mismo número de átomos de carbono (propionaldehído) y registrándose una inhibición de los productos de sobreoxidación.



Aparentemente la activación catalítica fotoasistida a baja temperatura de hidrocarburos de bajo peso molecular, utilizando un semiconductor modificado, permite una alta selectividad hacia compuestos oxigenados puesto que permite la estabilización de especies intermedias superficiales evitando la formación de especies reactivas que derivan hacia productos de oxidación total.

Agradecimiento PB98-1394.

# ESTUDIOS *OPERANDO* RAMAN-GC DE CATALIZADORES Sb-V-O Y Mo-V-O SOPORTADOS SOBRE ALÚMINA DURANTE LA OXIDACIÓN DE PROPANO

M.O. Guerrero-Pérez<sup>1</sup>, M.C. Herrera<sup>2</sup>, M.A. Larrubia<sup>2</sup>, L.J. Alemany<sup>2</sup> y M.A. Bañares<sup>1</sup> <sup>1</sup>Instituto de Catálisis y Petroleoquímica. CSIC. Marie Curie 2. E-28049 Madrid. España. <sup>2</sup>Dpto. Ingeniería Química. Facultad de Ciencias. Universidad de Málaga. Campus de Teatinos s/n. E-29071 Málaga. España.

# Introducción

El bajo coste de los alcanos ha generado mucho interés en su oxidación catalítica hacia olefinas, oxigenados y nitrilos en la industria del petróleo y en la petroleoquímica. El uso de técnicas que permitan analizar la superficie del catalizador en el mismo momento en que la reacción está ocurriendo permite un mejor entendimiento de los mecanismos de reacción, de la naturaleza de las especies activas y sobre cuales son las especies absorbidas en la superficie del catalizador durante la reacción. Para dar una respuesta a esta necesidad de relacionar la estructura con la actividad a nivel molecular, están apareciendo técnicas de caracterización *in situ* en condiciones de reacción con la medida simultánea de actividad se ha denominado "operando" (3). En trabajos previos, el estudio Raman-GC *operando* ha permitido establecer una relación clara sobre la estructura de un catalizador y su comportamiento catalítico (4, 5).

Mo y Sb, en combinación con V, son elementos clave en la formulación de catalizadores usados en reacción de oxidación (6). El presente trabajo estudia las interacciones entre Mo, Sb y V y con la alúmina soporte durante la oxidación de propano mediante espectroscopía Raman-GC *operando* de dos catalizadores, uno con formulación Sb-V-O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el otro Mo-V-O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este estudio permite seguir como Sb interacciona con Mo y V durante la oxidación de propano.

# **Resultados y Discusión**

Los estados de las fases de vanadio soportado sobre alúmina han sido estudiados durante la reacción de oxidación de propano. Los resultados obtenidos indican claramente que V y Sb interaccionan parcialmente durante la oxidación de propano para formar fases Sb-V-O ya que en el catalizador usado se encuentran especies dispersas de óxido de vanadio (Figura 1).





**Figure 1**. Estudio Raman operando del catalizador Sb-V-O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>durante la oxidación de propano. Condiciones de reacción : 200 mg de catalizador, flujo 20 ml min<sup>-1</sup>; composición alimentación (% volumen): C  $_{3}H_{8}$ -O<sub>2</sub>-He (20-10-70).

Los estudios Raman-CG *operando* de los catalizadores soportados de vanadio y molibdeno sugieren una mayor participación de los centros de vanadio, al igual que ocurre con los catalizadores soportados de vanadio y antimonio (Figura 1).

# Referencias

- (1) B. M. Weckhuysen. Chem. Commun., 2000, 97.
- (2) M.A. Bañares, I.E. Wachs. J.Raman Spectrosc., 2002, 33, 359.
- (3) "Operando" significa trabajando en latín y fue propuesto por M.A. Bañares en una conversación con B.M. Weckhuysen, E. Gaigneaux y G. Mestl durante el 220th ACS National Meeting en Washington, Agosto 2000. (B.M. Weckhuysen, *Chem. Commun.*, 2002, 97).
- (4) M.A. Bañares, M.O. Guerrero-Pérez, J.L.G. Fierro, G.G. Cortez. J.Mat. Chem., 2002, 12, 3337.
- (5) M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares. Chem. Commun., 2002, 1292.
- (6) J.N. Al-Saeedi, V.V. Guliants, M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares. J. Catal., 2003, en prensa.

# EFECTO DEL SOPORTE Y EL CONTENIDO METÁLICO SOBRE LAS PROPIEDADES CATALÍTICAS DE CATALIZADORES SOPORTADOS DE Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

R. López Fonseca, U. Aurrekoetxea, J.I. Gutiérrez Ortiz y J.R. González Velasco Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad del País Vasco/EHU, Apartado 644, 48080 Bilbao. Teléfono: 94-6012681; Fax: 94-4648500; E-mail: <u>iapgovei@lg.ehu.es</u>

### Introducción

Los óxidos de manganeso, principalmente soportados, han demostrado ser catalizadores eficaces para un gran número de procesos de descontaminación de efluentes gaseosos [1]. El objetivo de este trabajo es la caracterización de catalizadores de  $Mn_2O_3$  soportados sobre  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  y zeolita H-ZSM-5 con el fin de establecer el efecto de la naturaleza del soporte sobre las propiedades texturales, dispersión, acidez y distribución de fuerza ácida. Asimismo, se ha analizado el efecto de la carga metálica sobre estas propiedades.

#### Experimental

Se han preparado una serie de catalizadores de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soportados sobre alúmina, sílice y zeolita H-ZSM-5 por impregnación con Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O. Las muestras se han calcinado en aire a 550°C durante 4 horas, siendo el contenido nominal de Mn de 4.3% en peso. También, se han preparado catalizadores de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/H-ZSM-5 con dos cargas adicionales: 1,0 y 8,3% de Mn en peso. Los catalizadores se han caracterizado por adsorción-desorción de nitrógeno, difracción de rayos X, desorción a temperatura programada de amoniaco, termogravimetría, reducción a temperatura programada con hidrógeno y espectroscopia de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo.

#### **Resultados y Discusión**

Los resultados conjuntos suministrados por el análisis difractométrico de la sal precursora calcinada en aire a diferentes temperaturas (400, 550 y 700°C) y por el análisis termogravimétrico de la calcinación en aire de la sal precursora revelan que entre 550-700°C la fase cristalina presente es exclusivamente  $Mn_2O_3$ .

Los difractogramas de los catalizadores Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> y Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> muestran picos de difracción característicos de la fase Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mientras que estos picos no se aprecian en el

catalizador  $Mn_2O_3/H$ -ZSM-5 (Fig. 1). Esto sugiere que el tamaño de cristal obtenido sobre el soporte zeolítico es de menor tamaño que el formado sobre  $Al_2O_3$  y SiO<sub>2</sub>, sugiriendo un mayor dispersión metálica. Por otra parte, la incorporación de  $Mn_2O_3$  a los diferentes soportes resulta en una ligera disminución de la superficie específica y del volumen de poro.

Los estudios de desorción a temperatura programada de amoniaco proporcionan información acerca de la acidez total y la distribución de fuerza ácida (Fig. 2). Se observa que tras la impregnación sobre alúmina y sílice las propiedades ácidas de los catalizadores resultantes no se ven alteradas mientras que sí influyen sobre las del catalizador Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/H-



Figura 1. Difractogramas de catalizadores de Mn.



ZSM-5. Así, se aprecia la aparición de un tercer pico de desorción de amoniaco a elevadas temperaturas, junto a los dos picos de desorción característicos del soporte, atribuido a acidez originada por la interacción entre grupos hidroxilo de la zeolita y el catión.

Los resultados de la reducción con hidrógeno a temperatura programada de los catalizadores soportados se muestran en la Fig. 3. Se observan perfiles de reducción caracterizados por dos máximos, que corresponden a la reducción de  $Mn_2O_3$  a  $Mn_3O_4$  y posterior reducción a MnO [2]. No existe consumo de hidrógeno por parte de los soportes. Las temperaturas correspondientes a los máximos de reducción sobre  $Mn_2O_3/Al_2O_3$  y  $Mn_2O_3/SiO_2$  son superiores a las detectadas sobre  $Mn_2O_3/H-ZSM-5$ , confirmando que cristales metálicos de mayor tamaño (menor dispersión) necesitan mayores temperaturas de reducción.

Fijando como soporte de referencia la zeolita H-ZSM-5, el estudio se ha extendido al análisis del efecto de la carga metálica. De este modo, se han preparado dos catalizadores  $Mn_2O_3/H$ -ZSM-5 adicionales con contenido en Mn de 1,0 y 8,3% en peso, respectivamente, siguiendo el procedimiento descrito anteriormente. El descenso de la superficie específica y el volumen de poro es más evidente a mayor contenido metálico. Se observan en el catalizador con el mayor contenido de Mn picos de difracción asociados a cristales de elevado tamaño de  $Mn_2O_3$ . Se deduce, por consiguiente, que la dispersión disminuye con contenidos crecientes de metal. Este comportamiento es soportado por las mayores temperaturas de reducción necesarias para el catalizador con un 8,3% de Mn. Por otra parte, también se aprecia un aumento en la cantidad de centros de elevada fortaleza a medida que aumenta la cantidad de Mn presente; sin embargo, la acidez total disminuye, al igual que la superficie específica y el volumen de poros.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad del País Vasco/EHU (9/UPV 13517/2001) y al Ministerio de Ciencia y Tecnología PPQ2001-0543 el apoyo económico.

#### Referencias

- [1] Kantzer, E., Döbber, D., Kiebling, D. Wendt, G., Stud. Surf. Sci. Catal. 143, 489 (2002).
- [2] Wichterlova, B., Beran, S., Bednarova, S., Nedomova, K., Dudikova, L., Jiru, P., Stud. Surf. Sci. Catal. 37, 199 (1988).

# PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES CATALÍTICAS DE UNA NUEVA FASE Te<sub> $0.33</sub><math>MO_x$ (M= Mo, V y Nb)</sub>

B. Solsona<sup>a</sup>, E. García-González<sup>b</sup>, P. Botella<sup>a</sup>, J.M. López Nieto<sup>a</sup>, J. M. González-Calbet<sup>b</sup>
 <sup>a</sup> Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC, 46022Valencia.
 <sup>b</sup> Dpto. Química Inorgánica, Universidad Complutense Madrid, 28040 Madrid.

## Introducción

La oxidación selectiva de propano a ácido acrílico y la amoxidación de propano a acrilonitrilo sobre catalizadores multifuncionales del tipo MoVTeNbO parece transcurrir en dos etapas, para las cuales se han propuesto dos fases cristalinas diferentes (1,2): fase M1 (para la oxidación de propano a propileno) y fase M2 (para la oxidación/amoxidación de propileno). Aunque la posibles estructuras de ambas fases se han descrito recientemente a partir de un catalizador multifuncional (3), hasta el momento no se han obtenido dichas fases por separado. En esta comunicación se presenta la preparación, caracterización y propiedades catalíticas de una nueva fase cristalina (un óxido mixto de Mo-V-Te-Nb) que podría corresponder con la fase M2 en catalizadores multifuncionales MoVTeNbO.

# Experimental

Los catalizadores óxidos mixtos de Mo-V-Te-O y Mo-V-Te-Nb-O se han preparado a partir de soluciones acuoasas de las correspondientes sales con relaciones molares Mo/V/Te/Nb= 6/0.2-3/1-2/0-0.5. El sólido es lavado y secado a 100 °C (12 h), y finalmente calcinado a 600 °C durante 2 h en corriente de N<sub>2</sub>. Las técnicas de caracterización se han descrito anteriormente (2, 4, 5). Los ensayos catalíticos se han llevado a cabo a presión atmosférica en un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo, con una mezcla de propano (o propeno), oxígeno, agua y helio con una relación molar 4/8/30/58.

# Resultados y Discusión

En la Figura 1 se presentan los difractogramas de rayos X de catalizadores del tipo Mo-V-Te con o sin Nb. Señalar que las composiciones de V y Nb pueden ser modificadas en un rango entre Mo/Me= 3-12. Sin embargo, mientras que la fase cristalina se puede observar en catalizadores sin Nb, ésta no se forma en catalizadores sin vanadio. En estos casos aparece un difractograma con cinco picos característicos a  $2\theta$ = 22.2, 28.2, 36.2, 45.1, 50.1.

Los resultados por HREM y difracción de electrones de los materiales sin niobio, sugieren la presencia de una fase cristalina de composición general  $Te_{0.33}Mo_{0.75}V_{0.25}O_z$  con estructura derivada de la estructura tipo bronce hexagonal y celda unidad de simetría ortorrómbica, en la que los átomos de Te se sitúan en los túneles hexagonales(5).

Para los catalizadores con niobio, tanto la difracción de RX como la difracción de electrones y los resultados de HREM, sugieren la presencia de una única fase cristalina de composición general Te<sub>0.33</sub>Mo<sub>0.75</sub>V<sub>0.25-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>z</sub> con una estructura equivalente a los catalizadores de Mo-V-Te-O, donde el niobio sustituye parcialmente al vanadio. En ambos casos se observa la presencia de iones V<sup>5+</sup> y Nb<sup>5+</sup>, mientras que el molibdeno se encuentra como Mo<sup>6+</sup> y Mo<sup>5+</sup> y el teluro como Te<sup>4+</sup>.



**Figura 1.** Difractograma de rayos X de catalizadores Mo-V-Te-O (a) y Mo-V-Te-Nb-O (b).

Los catalizadores Mo-V-Te-O y Mo-V-Te-Nb-O descritos anteriormente resultaron ser inactivos en la oxidación de propano en el intervalo de temperaturas de 300-450°C. Sin embargo, estos catalizadores fueron selectivos para la oxidación de propileno en el intervalo de temperaturas de 300-400°C. Por tanto, esta nueva fase cristalina estaría relacionada con la fase M2 descrita anteriormente.

Un aspecto a resaltar es que las propiedades catalíticas de estos materiales dependen en gran medida de la composición del sólido. Así, los catalizador Mo-V-Te-O son selectivos para la oxidación de propileno a acroleina. En este caso, la actividad y selectividad dependen de la relación Mo/V. Sin embargo, los catalizadores Mo-V-Te-Nb-O resultaron ser selectivos para la oxidación de propileno a ácido acrílico. Por tanto, la presencia de niobio es determinante para la selectividad de la reacción, mientras que la relación Mo/V parece controlar la velocidad de reacción. De acuerdo con estos resultados, el catalizador Te  $_{0.33}Mo_{0.75}V_{0.25-x}Nb_xO_z$  podrían ser la fase M2 en catalizadores multifuncionales de MoVTeNbO (1, 2).

Sin embargo para la oxidación de propano se necesitaría otros tipos de centros, también relacionados con vanadio, pero en una estructura cristalina diferente. Esta estructura cristalina con una composición del tipo  $Te_2M_{20}O_x$  (M= Mo, V y Nb), se puede obtener en catalizadores preparados a partir de evaporación de disoluciones acuosas de las correspondientes sales, pero se obtiene, más selectivamente, por síntesis hidrotermal (6).

Los autores agradecen la financiación de la DGICYT (Project PPQ2000-1396).

# Referencias

- 1) Ushikubo, T., Oshima, K., Kayou A., and Hatano, M., Stud. Surf. Sci Catal. 112, 473 (1997).
- 2) P. Botella, J.M. López Nieto, B. Solsona, A. Mifsud, F. Márquez, J. Catal. 209, 445 (2002).
- 3) Millet, J.M.M., Roussel, H., Pigamo, A., Dubois, J.L., Jumas, J.C., *Appl. Catal. A: General* 232, 77 (2002).
- 4) Botella, P., López Nieto, J.M., and Solsona, B., Catal. Lett. 78, 383 (2002).
- 5) García-Gonzalez, E., López Nieto, J.M., Botella, P., and Gónzalez-Calbet, J.M., *Chem. Mater.* 14, 4416 (2002).
- 6) Botella, P., Solsona, B., Martinez-Arias, A., López Nieto, J.M. Catal. Lett. 74, 149 (2001)

# HIDROTALCITAS MODIFICADAS PARA REACCIONES DE CONDENSACIÓN ALDÓLICA

S. Abelló<sup>a</sup>, F. Medina<sup>a</sup>, X.Rodríguez<sup>a</sup>, Y. Cesteros<sup>a</sup>, P. Salagre<sup>a</sup>, J.E. Sueiras<sup>a</sup>, D. Tichit<sup>b</sup>, B. Coq<sup>b</sup> <sup>a</sup>Departamentos de Química e Ingeniería Química. Universitat Rovira i Virgili. Avda. Països Catalans 26, Tarragona (43007) ESPAÑA. <sup>b</sup>Laboratoire des Matériaux Catalytiques et Catalyse en Chimie Organique, U.M.R 5618, C.N.R.S/E.N.S.C.M 8, rue Ecole Normale, 34296 Montpellier Cedex 5, FRANCE

# Introducción

La reacción de condensación aldólica es uno de los procesos más comunes para la formación de enlaces C-C. Por ello, tiene numerosas aplicaciones en las síntesis de productos pertenecientes a la industria farmacéutica, plastificantes y perfumería; como ejemplo destaca la obtención de pseudoionona, por condensación de citral y acetona, tal como se muestra en la Figura 1.



**Figura 1**. Reacción de condensación aldólica entre el citral y la acetona, para generar el producto final PS.

La pseudoionona (PS) es un producto valioso que sirve de partida de la vitamina A, así como para la producción de aromas y fragancias. Industrialmente, este producto puede obtenerse utilizando catalizadores homogéneos del tipo hidróxidos de metales alcalinos en disolución [1,2], consiguiendo altas selectividades a baja temperatura, pero este método tiene algunos inconvenientes dado que genera reacciones secundarias, residuos, corrosión y no permite reutilizar el catalizador. Estos problemas pueden evitarse con el uso de sólidos básicos, como óxidos alcalinos, alúmina básica o hidrotalcitas [3, 4]. Recientemente se ha llevado a cabo la reacción en presencia de diferentes materiales ácidos (zeolitas), materiales ácido-base (aluminofosfatos) y materiales básicos (MgO o hidrotalcitas) [5]. Asimismo se ha correlacionado la basicidad de Brönsted de los materiales (fortaleza y número de centros activos) con su actividad catalítica.

Las hidrotalcitas son arcillas aniónicas, de estructura similar a la brucita,  $Mg(OH)_2$ , donde los  $Mg^{2+}$ están en el centro de los octaedros formados por grupos hidroxilos; una parte de  $Mg^{2+}$  se reemplaza por iones trivalentes (como Al<sup>3+</sup>), resultando así un material laminar cargado positivamente, cuya carga se compensa por aniones carbonato. Estos materiales se han ido usando en reacciones de condensación de acetona [6] o en la condensación de benzadehido-acetona [3], ya que son materiales básicos. El material presenta mejores resultados cuando se somete a un doble proceso de activación, que consiste en calcinar y rehidratar. La calcinación destruye la estructura laminar y la mezcla de óxidos resultante presenta basicidad de Lewis. La posterior rehidratación en ausencia de CO<sub>2</sub>, genera basicidad de Brönsted presentando una elevada selectividad y actividad en la reacción de condensación aldólica de citral-acetona [7].

El objetivo de este trabajo consiste en sintetizar nuevos materiales del tipo hidrotalcitas dopadas con metales alcalinos (Li, Na, K, Cs) y determinar sus propiedades básicas, así como el estudio de rehidratación de estos materiales, después de la calcinación y su actividad en la reacción de condensación de citral con acetona para la obtención de pseudoionona.

# Parte experimental

Las hidrotalcitas empleadas se prepararon mediante co-precipitación a pH 10 partir de una solución acuosa de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.·6H<sub>2</sub>O y Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O para obtener una composición de Mg/Al=3, y una segunda solución que contenía NaOH y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> al 50%. Ambas soluciones se mezclaron gota a gota, a temperatura ambiente bajo agitación. La mezcla se mantuvo a 323 K durante 15 h en agitación y el precipitado obtenido se filtró, lavó con gran cantidad de H<sub>2</sub>O y secó a 373 K. Los

catalizadores se activaron primero, calcinando a 723 K durante 12-18 horas. El metal alcalino se añadió por impregnación a mínimo volumen usando la solución de hidróxido o nitrato, que contuviera la cantidad de metal apropiada. Las muestras impregnadas se calcinaron a 723 K con flujo de argón durante 2.5h, y posteriormente se hidrataron a temperatura ambiente a través de un flujo de argón saturado con vapor de agua. Otra serie de hidrotalcitas se hidrataron posteriormente a la calcinación, por inmersión [7] en agua doblemente destilada y libre de  $CO_2$ , agitación durante 1 hora, filtración en atmósfera de argón, lavado con Etanol y secado en argón. Estos materiales se han caracterizado mediante diferentes técnicas: XRD, BET, FT-IR, SEM, TGA y TPD de CO<sub>2</sub>. La actividad catalítica se ha probado en la reacción de condensación de citral-acetona en fase líquida, a 333 K, en un matraz acoplado a un refrigerante de reflujo y equipado con una entrada de inerte para evitar la presencia de CO<sub>2</sub>.

## **Resultados y Discusión**

Usando hidrotalcitas (Mg/Al=3) dopadas con diferentes cantidades de metales alcalinos y rehidratadas en un 30% en peso (usando un flujo de argón saturado), se obtiene un incremento de actividad, mayor cuanto más alcalino poseen, llegando hasta un máximo de 2.1% (tabla 1), a partir del cual, la actividad se mantiene. Esta mayor actividad se puede correlacionar con la presencia de centros básicos de Brönsted más fuertes. La selectividad en pseudoinona es siempre superior al 98%. El orden de actividad para los alcalinos sigue la tendencia Na>K>Cs=Li.

| Metal  | % metal <sup>a</sup> | Área (m²/g) | t (h) | Conversión (%) |
|--------|----------------------|-------------|-------|----------------|
| HTs    | < 0,2                | 1,77        | 11    | 5              |
| HTs-Na | 0,52                 | n.d         | 5     | 40             |
| HTs-Na | 0,99                 | 1,52        | 3,5   | 62,4           |
| HTs-Na | 2,1                  | 1,08        | 2     | 94,2           |
| HTs-Na | 4,43                 | 1,35        | 2     | 94,8           |
| HTs-K  | 2,3 <sup>b</sup>     | 1,25        | 1,5   | 91,4           |
| HTs-Li | 2,2 <sup>b</sup>     | 0,48        | 2     | 87,5           |
| HTe    | < 0,15               | 295,2       | 0,25  | 91             |

Tabla 1. Resultados para reacción de condensación citral-

acetona (relación molar=4,4) a T=333 K.

HTs: rehidratación por flujo de Ar saturado con H2O

HTe: immersion en H2O, lavado con EtOH

<sup>a</sup> Determinación por ICP <sup>b</sup> Cantidades teóricas



con Na o diferente rehidratación.

Por XRD se observa la obtención de la estructura tipo hidrotalcita en todos los casos y se ha podido correlacionar la basicidad (TPD de CO<sub>2</sub>) con la actividad catalítica. Se puede obtener una mayor actividad por la dispersión de OH básicos de Brönsted cuando se emplea el método de inmersión y lavado con etanol, lo cual genera una mayor área superficial (mayor accesibilidad), o bien por adición de metal alcalino, aportando los centros básicos fuertes, necesarios para la reacción de condensación.

# Agradecimientos:

Ministerio Ciencia y Tecnología (REN2002-04464-CO2-01) y Destilaciones Bordas S.A.

- [1] P. Gradeff, U.S. Patent 3840601 (1975)
- [2] P. Mitchell, U.S. Patent 4874900 (1987)
- [3] K. K. Rao, M. Gravelle, J. S. Valente, F. Figueras, J. Catal. 173 (1998) 115.
- [4] J. C.A.A Roelofs, A.J. van Dillen, K.P de Jong, Catal. Today 60 (2000) 297
- [5] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, A. Velty, Catal. Lett. 79 (2002) 1
- [6] F. Prinetto, D. Tichit, R. Tessier, B. Coq, Catal. Today 55 (2000) 103
- [7] J. C.A.A Roelofs, A.J. van Dillen, K.P de Jong, Catal. Lett. 74 (2001) 91

# SOBRE LA NATURALEZA Y DISTRIBUCIÓN DE LOS CENTROS ACTIVOS EN CATALIZADORES M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M=Ru, Rh, Pd, Pt)

A. Maroto-Valiente, <sup>1</sup> A.Guerrero-Ruiz<sup>2</sup> e I. Rodríguez-Ramos<sup>1</sup> <sup>1</sup> Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Campus de Cantoblanco, 28049 Madrid, España, irodriguez@icp.csic.es <sup>2</sup> Dpto. de Química Inorgánica y Técnica, UNED, Ciudad Universitaria, 28040 Madrid, España, aguerrero@ccia.uned.es

# Introducción

El diseño de nuevos catalizadores heterogéneos para su uso en procesos de interés aplicado debe ir acompañado por una completa caracterización *in situ* de los mismos, ya que de esta forma se pueden relacionar la estructura y características de los materiales sintetizados con sus propiedades catalíticas. Por ejemplo, en el caso de que se trate de un metal noble soportado las propiedades catalíticas: actividad, selectividad, estabilidad, etc., difieren dependiendo de las características superficiales de las nanopartículas que constituyen este tipo de catalizadores. Además, los sitios superficiales son función del tamaño, del estado químico y de la estructura de los agregados metálicos soportados, lo cual le confieren unas determinadas propiedades geométricas y electrónicas particulares, que afectan y condicionan el comportamiento catalítico. Para el estudio de las propiedades superficiales resulta imprescindible combinar distintos métodos de caracterización. Con este objetivo, en esta comunicación se presenta un análisis comparativo de la superficie de diferentes metales nobles (Ru, Rh, Pt y Pd) soportados en alúmina. Las técnicas aplicadas son: la microcalorimetría y la espectroscopia infrarroja aplicadas a la quimisorción de la moléculas sonda, y la evaluación de las propiedades catalíticas en una reacción modelo.

#### Experimental

Se prepararon ocho catalizadores soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con contenidos en metal (Ru, Rh, Pd y Pt) del 1 y 3 %. La preparación de las muestras se llevó a cabo por impregnación a humedad incipiente del soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Condea, S<sub>BET</sub>= 220 g/m<sup>2</sup>). Los precursores de los metales fueron: Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> como para Ru, RhCl<sub>3</sub>xH<sub>2</sub>O para Rh, Pd(NO<sub>2</sub>)(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> para Pd y Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> para Pt . Las muestras sintetizadas se secaron a 390 K y calcinación a 773 K en aire. Antes de su estudio fueron reducidas "in situ" en hidrógeno a 673 K durante 2 horas. Las medidas calorimétricas se llevaron a cabo a 330 K en un microcalorímetro Tian-Calvet (Setaram C80 II) conectado a un aparato volumétrico de adsorción [1]. Los calores diferenciales de adsorción, obtenidos de las curvas calorimétricas, y la cantidad adsorbida se midieron simultáneamente para pequeños pulsos de gas (H<sub>2</sub> ó CO). Los espectros de FTIR se obtuvieron después de adsorber CO sobre pastillas autosoportadas (25 - 45 mg/cm<sup>2</sup>). Los valores de actividad y selectividad catalítica en la reacción del n-butano, en presencia de hidrógeno (relación H<sub>2</sub>/n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> = 10), se obtuvieron para conversiones menores del 15 %, y a las temperaturas de 473 K en los catalizadores de Ru y Rh, y de 623 K en los de Pd y Pt .

### **Resultados y Discusión**

Las diferencias que se encuentran en los perfiles calorimétricos obtenidos para la quimisorción del CO pueden ser atribuidas a las alteraciones de la estructura superficial que ocurren, por ejemplo, al modificar el contenido de metal [2,3]. Asimismo, a partir del
|                                   | M <sup>n+</sup> (CO) <sub>x</sub> | М-СО           | M <sub>2</sub> -CO | М <sub>3</sub> -СО |
|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------|--------------------|--------------------|
| Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ≤ 140                             | $140 \sim 200$ | -                  | -                  |
| Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ≤ 100                             | 120 ~ 175      | $120\sim 175$      | -                  |
| Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ≤ 80                              | 90 ~ 110       | $125\sim 150$      | 180 ~ 210          |
| Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -                                 | 120 ~ 160      | -                  | -                  |

 
 Tabla 1
 Calores de quimisorción (kJ/mol) de los distintos tipos de CO adsorbido sobre los metales soportados en alúmina.

También las variaciones de la actividad catalítica y la distribución de los productos (selectividad de reacción), en la reacción test de conversión del n-butano, son un reflejo de la geometría superficial y la estructura electrónica de la fase activa. Así los catalizadores de rutenio son las que presentan la mayor actividad específica (TOF) debido a su mayor carácter "d" [4,5]. Los catalizadores de rutenio y rodio presentan únicamente productos de la reacción de hidrogenolisis de la molécula de n-butano. En los catalizadores de paladio y platino se produce además la formación de iso-butano y los productos de deshidrogenación del n-butano. En relación con la extensión de la hidrogenolisis del n-butano, los catalizadores de rutenio presentan ruptura múltiple para dar principalmente metano, mientras que los de rodio, paladio y platino catalizan la ruptura simple para dar dos fragmentos del hidrocarburo. Además el rodio favorece la ruptura del enlace C-C central, mientras paladio y platino orientan la reacción hacia la ruptura de un enlace C-C terminal.

Las variaciones en el tipo de ruptura de la molécula de n-butano durante la reacción de hidrogenolisis, así como la proporción de reacciones de isomerización y deshidrogenación dependen de la distribución de centros activos superficiales. Esta circunstancia se puede relacionar directamente con la variación en la proporción de tipos especies de CO adsorbidas, descrita a partir de los perfiles microcalorimétricos y de los espectros de IR.

# Referencias

P-065

- 1. B. Bachiller-Baeza, I. Rodríguez-Ramos y A. Guerrero-Ruiz Langmuir 14 (1998) 3556.
- 2. A. Guerrero-Ruiz, S. Yang, Q. Xin, A. Maroto-Valiente, M. Benito-Gonzalez y I. Rodríguez-Ramos *Langmuir* 16 (2000) 8100.
- A. Guerrero-Ruiz, A. Maroto-Valiente, M. Cerro-Alarcón, B. Bachiller-Baeza y I. Rodríguez-Ramos Topics Catal. 19 (2002) 303.
- 4. J. H. Sinfelt Catal. Rev. 3 (1969) 175.
- 5. J. L. Carter, J. A. Cusumano y J. H. Sinfelt J. Catal. 20 (1971) 223.

# OXIDACIÓN CATALÍTICA DE TRICLOROETILENO SOBRE CATALIZADORES DE METAL PRECIOSO SOPORTADO

Beatriz Miranda, Salvador Ordóñez, Fernando V. Díez Depto. de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, Universidad de Oviedo, c)Julián Clavería s/n 33006-Oviedo Tel. + 34 98 5 10 34 37, Fax. + 34 98 5 10 34 34 e-mail: salorga@correo.uniovi.es

# Introducción

Las emisiones gaseosas que contienen compuestos organoclorados se han convertido en un problema medioambiental importante en industrias como la electrónica, metalúrgica o farmacéutica. La baja concentración de estos compuestos en algunas corrientes gaseosas limita la aplicación de muchas técnicas de depuración. La oxidación catalítica se ha convertido en una técnica muy efectiva y económicamente viable debido a que puede llevarse a cabo de una forma eficaz a baja temperaturas (300-500°C).

El punto más importante en el desarrollo de esta técnica es la selección de un catalizador que sea activo y resistente a la desactivación causada por los productos inorgánicos generados en la reacción (agua, cloro y cloruro de hidrógeno) (1). La literatura propone diferentes catalizadores para llevar a cabo este tipo de oxidación entre los que se encuentran los materiales zeolíticos (2), óxidos metálicos (3) y catalizadores de metales preciosos (4).

# **Condiciones experimentales**

El presente trabajo se centra en la oxidación catalítica de tricloroetileno (TCE), uno de los compuestos organoclorados más utilizados en la industria, evaluando la actividad de diferentes catalizadores de metal precioso soportado sobre alúmina y su resistencia a la desactivación.

Los experimentos se han llevado a cabo a presión atmosférica en un reactor de lecho fijo a escala de laboratorio de 400 mm de longitud y 9 mm de diámetro interno, situado en el interior de un horno eléctrico con control de temperatura PID. Los catalizadores utilizados (0.5 % de Pt, Pd, Rh y Ru) son suministrados por Engelhard en condiciones secas y reducidas.

La oxidación se lleva a cabo con un gramo de catalizador, tamizado a tamaño de partícula de entre 250 y 315  $\mu$ m, situado en el centro del reactor y rellenado por la parte superior con bolas de vidrio. Un termopar situado en la parte central del reactor proporciona la señal de temperatura. El reactor se alimenta con mezclas de TCE y aire sintético N50 operando con concentraciones de TCE entre 800 y 1600 ppmV. El flujo de aire es 1.26.10<sup>-5</sup> Nm<sup>3</sup>/s (correspondiente a un WHSV de 59 h<sup>-1</sup>), regulado por un regulador de flujo másico y el TCE se alimenta como líquido con una bomba de jeringa

de precisión. Los productos de reacción se analizan por cromatografía de gases usando un detector FID. Los productos clorados (HCl y Cl<sub>2</sub>) se absorben sobre una solución alcalina para realizar su análisis posteriormente.

# **Resultados y Discusión**

Las curvas de ruptura realizadas para diferentes concentraciones de TCE (1190 y 2180 ppmV) señalan al Ru como el catalizador de metal precioso soportado más activo, seguido por el Pd, Pt y Rh. Los resultados obtenidos pueden ajustarse a cinéticas de pseudo-primer orden. Los resultados del ajuste se muestran en la Tabla 1.

El estudio de la desactivación de los catalizadores se ha llevado a cabo con el objetivo de encontrar el catalizador que

**Tabla 1**. Valores  $T_{50}$  (temperatura necesaria para conseguir un 50 % de conversión) y parámetros cinéticos para la oxidación de TCE sobre los distintos catalizadores usados en este trabajo

| Catalizador | T <sub>50</sub> | ko                    | Ea       |  |
|-------------|-----------------|-----------------------|----------|--|
|             |                 | (mol/Pa·s·kg)         | (kJ/mol) |  |
| Ru          | 351             | 6.05 10 <sup>-1</sup> | 58.7     |  |
| Rh          | 412             | 5.21 10 <sup>-2</sup> | 52.6     |  |
| Pd          | 408             | 6.12 10 <sup>-2</sup> | 52.4     |  |
| Pt          | 461             | 1.73 10 <sup>-2</sup> | 48.3     |  |

ofrezca el mejor compromiso entre actividad y resistencia a la desactivación, mediante dos tipos de ensayos:

- Ensayos a temperatura constante (400 °C).
- Ensayos a determinada conversión inicial (60-80%)

En estos experimentos se ha observado que el catalizador de Ru sufre desactivación (pérdida de un 25 % de su actividad en 24 horas a 340°C), mientras que el catalizador de Pt, a pesar de su baja actividad, es muy resistente a la desactivación. Así, trabajando a 500°C (temperatura a la que este catalizador mantiene un 90 % de conversión), la pérdida de actividad es de menos de un 2 % por día. El catalizador de Pd ofrece una resistencia a la desactivación intermedia, mientras que el catalizador de Rh se desactiva totalmente tras 24 h de reacción.

Los datos obtenidos pueden explicarse en función de la afinidad del catalizador por el compuesto clorado (experimentos TPD) y su reactividad con el cloro.

# Referencias

(1) Finocchio E. et al., Cat. Today, 75, 263-267 (2000).

- (2) González-Velasco, J.R. et al.; App. Cat. B, 19, 189-197 (1998)
- (3) López-Fonseca R. et al. J. of Catal., 209, 145-150 (2002)

<sup>(4)</sup> Kawi,S.; Te,M. Cat. Today, 44, 101-109

## ALQUILACIÓN DEL CATECOL CON METANOL O CARBONATO DE DIMETILO UTILIZANDO ALUMINOSILICATOS MESOPOROSOS Y SILICOALUMINOFOSFATOS MICROPOROSOS COMO CATALIZADORES

J.M. Campelo, R. León, D. Luna, R. Luque, \* J.M. Marinas y A.A. Romero Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Campus Universitario de Rabanales, Edificio Marie Curie (C3), 14014 Córdoba.

## Introducción

Las reacciones de alquilación encuentran amplia aplicación en la Química Orgánica actual. Un ejemplo lo constituye la O-alquilación, en fase gaseosa y catálisis heterogénea, de poli-hidroxibencenos, con alcoholes o con carbonato de dimetilo, para la síntesis de alquil-aril-éteres, como son el guayacol (1-metoxifenol) y el veratrol (1,2-dimetoxibenceno). El primero es sintetizado por metilación del catecol (1,2-dihidroxibenceno) y es un intermedio sintético importante en la producción de saborizantes, fragancias y productos farmacéuticos (1). El veratrol, es importante en la producción de alcaloides de interés farmacéutico, tales como la papaverina, la dopamina y el verapamilo (1).

El guayacol y el veratrol se sintetizan, convencionalmente, por metilación del catecol y del guayacol, respectivamente, con agentes corrosivos tales como el sulfato de dimetilo (1). Para eliminar las desventajas del proceso catalítico homogéneo, dichas metilaciones se han llevado a cabo en fase gaseosa y catálisis heterogénea utilizando el metanol o el carbonato de dimetilo, como agentes alquilantes, y una amplia variedad de sólidos inorgánicos: alúminas solas o modificadas (2, 3), hidrotalcitas Mg/Al (4), MgO (4) y diversos fosfatos metálicos (5, 6).

En la presente comunicación se estudia la alquilación del catecol con metanol o con carbonato de dimetilo utilizando como catalizadores diferentes aluminosilicatos mesoporosos (Al-MCM-41 y Al-MCM-48) y silicoaluminofosfatos microporosos (SAPO-5, SAPO-11, SAPO-31 y SAPO-41).

## Experimental

Los aluminosilicatos Al-MCM-41 (Si/Al: 10 y 40) se han preparado mediante un procedimiento de síntesis combinado no hidrotérmico  $\rightarrow$  hidrotérmico (7), utilizando como fuente de aluminio el cloruro (Al-41-AH) o el isopropóxido (Al-Is-41-AH). El aluminosilicato Al-MCM-48 (Al-48-H, Si/Al=40) se ha preparado por un procedimiento hidrotérmico análogo al descrito por Klinowski y col. (8). Los silicoaluminofosfatos microporosos SAPO-5 (Si<sub>0,09</sub>Al<sub>0,48</sub>P<sub>0,43</sub>), SAPO-11 (Si<sub>0,03</sub>Al<sub>0,52</sub>P<sub>0,45</sub>), SAPO-31 (Si<sub>0,04</sub>Al<sub>0,52</sub>P<sub>0,44</sub>) y SAPO-41 (Si<sub>0,03</sub>Al<sub>0,52</sub>P<sub>0,45</sub>) se han preparado por un procedimiento hidrotérmico (9).

Las propiedades texturales de los catalizadores se han obtenido a partir de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno (ASAP 2000) mientras que, la acidez superficial (suma de centros Bronsted y Lewis), ha sido determinada mediante adsorción de piridina, en fase gaseosa (573 K), utilizando un método de pulsos (10).

Las reacciones de metilación del catecol se han llevado a cabo en un reactor de pulsos, a temperaturas de reacción en el intervalo 523-673 K, utilizando una disolución 2M (tamaño del pulso: 2µl) de catecol en metanol o en carbonato de dimetilo (CDM). Los productos de reacción se analizan por cromatografía de gases (FID) utilizando una columna (2mx3mm) de 10% OV-1 sobre Chromosorb W-AW DMCS 80/100. La identificación de los mismos se ha realizado con patrones cromatográficos y por espectrometría de masas. Los productos mayoritarios de reacción son: guayacol (gua), veratrol (ver) y 4-metilcatecol (4mcat).

#### **Resultados y Discusión**

En la Tabla se recogen los valores de superficie específica, volumen de poros y acidez superficial de los diferentes catalizadores utilizados en la alquilación del catecol con metanol y con carbonato de dimetilo. En dicha Tabla se recogen, asimismo, las conversiones totales y las selectividades a los diferentes productos de reacción. Como puede observarse, con ambos agentes alquilantes se generan, de forma simultánea (competitividad entre los centros nucleófilos de tipo n y de tipo  $\pi$ ), los productos de O- y C-metilación. En comparación con el metanol, el carbonato de dimetilo es más efectivo como agente metilante y la reacción de metilación transcurre con una mayor selectividad al proceso de O-alquilación. Además, en todos los casos, un incremento en la temperatura de reacción (523-673 K) supone un incremento en la conversión del catecol y un descenso en la relación O-/C-alquilación.

La distribución de fuerza, el número y la densidad de centros ácidos activos sobre la superficie del catalizador determina la estructura del catecol adsorbido así como la polarización del anillo y, por tanto, la relación de O-/C-alquilación.

Tabla. Superficie BET, volumen de poros, acidez superficial y actividad catalítica [conversión total (X<sub>T</sub>, %molar), y selectividades al guayacol (S<sub>gua</sub>, (%molar), al veratrol (S<sub>ver</sub>, (%molar) y al 4-metilcatecol (S<sub>4mcal</sub>)]<sup>b</sup> en la alquilación del catecol.<sup>c</sup>

| Catalizador   | $\mathbf{S}_{\text{BET}}$ | $V_{BJH} \\$      | $PY^{a}$ | C                         | atecol -                  | + MeO              | H           | (                         | Catecol                   | + CDN                     | M                  |
|---------------|---------------------------|-------------------|----------|---------------------------|---------------------------|--------------------|-------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------|
| Catalizadoi   | $(m^2/g)$                 | (mL/g)            | (µmol/g) | $\mathbf{X}_{\mathrm{T}}$ | $\mathbf{S}_{\text{gua}}$ | $\mathbf{S}_{ver}$ | $S_{4mcat}$ | $\mathbf{X}_{\mathrm{T}}$ | $\mathbf{S}_{\text{gua}}$ | $\mathbf{S}_{\text{ver}}$ | S <sub>4mcat</sub> |
| Al-41AH-40    | 979                       | 0,93              | 130      | 13,2                      | 56,6                      | 4,5                | 18,1        | 21,4                      | 75,2                      | 23,0                      | 1,9                |
| Al-41AH-10    | 1173                      | 0,71              | 255      | 39,8                      | 39,0                      | 4,1                | 24,1        | 37,3                      | 72,1                      | 17,5                      | 6,2                |
| Al-Is-41AH-40 | 1074                      | 0,86              | 100      | 11,1                      | 60,8                      | 2,9                | 19,7        | 7,4                       | 90,4                      | 9,6                       | -                  |
| Al-Is-41AH-10 | 817                       | 0,68              | 193      | 44,7                      | 38,1                      | 4,5                | 23,5        | 28,7                      | 86,3                      | 7,3                       | 3,4                |
| Al-48H-40     | 1065                      | 0,81              | 55       | 5,9                       | 92,0                      | -                  | 8,0         | 29,0                      | 92,3                      | 7,7                       | -                  |
| SAPO-5        | 183                       | 0,12 <sup>d</sup> | 145      | -                         | -                         | -                  | -           | 20,9                      | 73,8                      | 17,0                      | 5,3                |
| SAPO-11       | 110                       | 0,06 <sup>d</sup> | 95       | -                         | -                         | -                  | -           | 9,8                       | 80,9                      | 13,7                      | 5,4                |
| SAPO-31       | 115                       | 0,03 <sup>d</sup> | 65       | -                         | -                         | -                  | -           | 12,0                      | 78,4                      | 10,7                      | 6,0                |
| SAPO-41       | 91                        | 0,04 <sup>d</sup> | 10       | -                         | -                         | -                  | -           | 6,8                       | 87,1                      | 13,0                      | -                  |

<sup>a</sup> T<sub>adsorción</sub>: 573 K; <sup>b</sup> En las selectividades, el resto a 100 corresponde al 3-metilcatecol y a otros productos de polialquilación; <sup>c</sup> T<sub>reacción</sub>: 623 K; <sup>d</sup> Volumen de microporos (Harkins y Jura)

Subvencionado por la DGI-MCyT (Proyecto BQU2001-2505), fondos FEDER y por la Consejería de Educación y Ciencia (Junta de Andalucía).

- G. Dorothea, *Phenol derivatives*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A19, (Eds. E. Barbara, H. Stephen y S. Gail), VCH, Verlagsgessellschaft, Weinheim, 1991, p. 354.
- 2. Y. Fu, T. Baba e Y. Ono, Appl. Catal. A <u>178</u>, 219 (1999).
- 3. L. Kiwi-Minsker, G. Jenzer, L. Pliasova y A. Renken, Stud. Surf. Sci. Catal. 121, 159 (1999).
- 4. T. M. Jyothi, T. Raja, M. B. Talawar y B. S. Rao, Appl. Catal. A 211, 41 (2001).
- 5. F. Cavani y T. Monti, Catalysis of Organic Reactions, Marcel Dekker, New York, 2000, p. 123.
- 6. F. Cavani, T. Monti y D. Paoli, Stud. Surf. Sci. Catal. 130, 2633 (2000).
- 7. J.M. Campelo, R.M. León, D. Luna, J.M. Marinas y A.A. Romero, Stud. Surf. Sci. Catal. 142, 1299 (2002).
- 8. A.A. Romero, M.D. Alba y J. Klinowski, J. Phys. Chem. B, <u>102</u>, 123 (1998).
- 9. J.M. Campelo, F. Lafont, J.M. Marinas y M. Ojeda, Appl. Catal. A 192, 85 (2000).
- 10. J.M. Campelo, A. García, D. Luna y J.M. Marinas, J. Mater. Chem. 25, 2513 (1990).

P-068

Oihane Sanz, Izaskun Barrio, Nerea Burgos, Mario Montes Grupo de Ingeniería Química, Facultad de Químicas, UPV/EHU, P<sup>o</sup>Manuel de Lardizábal 3, 20018 San Sebastián. qppmoram@sc.ehu.es

# Resumen

En esta comunicación se presenta la influencia de las condiciones de impregnación en los cambios texturales que se producen en la capa de  $Al_2O_3$  generada por anodización de aluminio.

Los cambios texturales producidos en la impregnación en disolución acuosa de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> a pH 4 sobre la alumina electrogenerada dependerán del tratamiento de secado. Se presentan varios métodos aplicables para evitar este tipo de fenómeno no deseado en catalizadores para eliminación de COVs.

## Introducción

El uso de aluminio anodizado para el control de emisiones contaminadas permite desacoplar las propiedades fisico-químicas entre la matriz monolítica (aluminio) y el soporte de alta superficie (alumina) sobre el que se dispersa la fase activa.

La alúmina obtenida por anodización presenta excelentes propiedades texturales que se pueden controlar con las variables de anodizado (1). Con los cemets alúmina/aluminio obtenidos por anodizado se pueden preparar dispositivos catalíticos muy adecuados para la eliminación de COVs. Sin embargo los métodos clásicos de impregnación y secado pueden producir un taponamiento indeseado de los poros (2). En este trabajo se presentan diversas estrategias de preparación para evitar dicho taponamiento. Los cambios texturales se medirán mediante adsorción de N<sub>2</sub> en un MICROMERITICS ASAP 2000.

#### **Experimental y Resultados**

Las condiciones de anodizado se han presentado en trabajos previos (1,3). La impregnación con platino se ha llevado a cabo sumergiendo el monolito en una disolución acuosa de  $(NH_4)_2PtCl_6$  con un pH de 4 para conseguir un máximo intercambio (4). Los recipientes se agitan durante 70 minutos con agitación orbital. Una vez impregnados los monolitos se secan a 120°C durante 30 minutos y se calcina 2 horas a 450°C.



Tras el proceso de impregnación del monolito se observa un cambio en la superficie específica así como un estrechamiento de la boca de los poros (figura 1), formando los denominados poros tipo tintero. Este tipo de proceso se describe el bibliografía como sellado de la capa de óxido y se debe a la conjunción de dos factores que aparecen en nuestra impregnación-secado: la presencia de agua a pH 4-8 y alta temperatura (5,6).

En el proceso de secado del monolito, el agua que queda dentro de los poros a pH ácido junto con el aumento de la temperatura produce la disolución de la alúmina hidratada que incorpora aniones ácidos. Esto provoca una bajada de pH cerca de la interfase óxido-líquido. La precipitación ocurre tan pronto como la concentración de iones de H alcanza el valor critico por la dilución o neutralización formando capas de gel hidroxídico en la boca del poro (6).

Para confirmar que el sellado se produce durante el secado, se repitió el mismo proceso de impregnación pero secando por liofilizado. Una vez impregnado el monolito



igura 2. Monolito de Al/Al<sub>2</sub>O impregnado y liofilizado.

con la disolución acuosa de  $(NH_4)_2PtCl_6$  y ajustado el pH a 4, se congela a -80°C durante10-20 minutos y se liofiliza a -50°C y  $10^{-2}$  mbars durante 14 horas en un TEISTAR CRYODOS. Para finalizar el proceso se calcina a 450°C durante 2 horas.

En la figura 2 puede observarse como el proceso de secado mediante liofilización hace que el proceso de impregnación no varie la superficie ni el tamaño de poro del monolito. Esto se consigue al trabajar a bajas temperaturas en el momento de secado de la capa de óxido evitando su disolución.

Otra alternativa para evitar el sellado de la aúmina es el uso de disoluciones no acuosas de la sal a impregnar como es el caso de la precipitación-depósito rédox de KMnO<sub>4</sub> en medio acetona empleando como agente precipitante etanol. Se disuelve el

KMnO<sub>4</sub> en acetona y se añade etanol en cantidad estequiométrica para la reducción completa del permanganato consiguiendo la precipitación del óxido de Manganeso en los centros ácidos de la alúmina (6).

Por esta técnica se ha conseguido introducir la fase activa en el interior de los poros de la alúmina sin modificar la forma de los poros. Se observa una ligera disminución de la superficie específica debido a la capa de manganeso que recubre a la alúmina (figura 3).



#### Agradecimientos

Los autores agradecen al proyecto UE02/A15 y a INTEK CN02OÑ01 la financiación de este trabajo, así mismo queremos agradecer a Hydro Aluminium Inasa S.A. el suministro del aluminio empleado.

#### Bibliografía

(1) N. Burgos, M. Paulis and M. Montes; J. Mat. Chem. 13 (2003).

- (2) N. Burgos, I. Barrio, M. Paulis y M. Montes, XVIII Simposio Iberoamericano de Catalisis, Venezuela (2002).
- (3) N. Burgos, M. Paulis, A. Gil, L.M. Gandía and M. Montes; Stud. Surf. Sci. Cat 130 (2000), 2153-2158.
- (4) P. Brunelle; Pure Appl. Chem. 50(9-10) (1978) 211-232.
- (5) G. Patermarakis and P. Kerassovitou, *Electrochimica Acta* 37(1) (1993) 1413-1420.
- (6) K. Wefers, Aluminium, 49(8-9) (1973) 553-622.

# ACTIVIDAD DE CATALIZADORES Cu-ZSM-5 EN LA HIDROXILACIÓN DE FENOL

César Augusto Caro; Aída Luz Villa de P.; Consuelo Montes de C. Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Antioquia, Apartado Aéreo 1226 Medellín, Fax 2638282, E-mail: alvilla@udea.edu.co

# Resumen

Varios catalizadores Cu-ZSM-5 con diferentes relaciones Si/Al se evaluaron en la hidroxilación de fenol con  $H_2O_2$ . El efecto de la relación Si/Al y Si/Cu en la distribución de productos, dependió del contenido de  $H_2O_2$ . En la mayoría de los ensayos el producto predominante fue el catecol.

# Introducción

La hidroquinona y el catecol, principales productos de la hidroxilación de fenol, se usan ampliamente en la obtención de agroquímicos, aromatizantes, plásticos, saborizantes, y en productos de las industrias farmacéutica y fotográfica <sup>[1]</sup>. El proceso Enichem<sup>[2]</sup> que utiliza la malla molecular titanio silicalita (TS-1) ha sido uno de los mayores avances en esta área. A pesar de que la hidroxilación de fenol se ha estudiado con diferentes materiales catalíticos, la relación de catecol a hidroquinona es aproximadamente de 1.

Se ha encontrado que el cobre es un metal activo en la hidroxilación de fenol, debido a su capacidad de activar el  $H_2O_2$  y formar radicales libres. La incorporación de Cu en ZSM-5 permitirá realizar este proceso mediante una ruta no contaminante, en la cual se utiliza  $H_2O_2$  como agente oxidante y agua como solvente.

En este trabajo se prepararon varios catalizadores Cu-ZSM-5 con diferente contenido de aluminio y de cobre. La actividad catalítica de estos materiales para la hidroxilación de fenol se evaluó a diferentes temperaturas, y con diferentes solventes. La mejor temperatura de reacción fue de 80°C. Entre los solventes estudiados, el agua fue más eficiente, ya que usando acetona o acetonitrilo, no se observó ninguna actividad. Se estudió el efecto de la relación Si/Al y Si/Cu en la distribución de productos de la hidroxilación de fenol a diferentes relaciones fenol/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

## Sección experimental

Se prepararon varios catalizadores Cu-ZSM-5, utilizando bromuro de tetrabutilamonio (TPABr) como agente estructurante y metilamina como agente mineralizante<sup>[3]</sup>. La composición del gel fue: SiO<sub>2</sub>:45H<sub>2</sub>O:0.26TPABr:2.14CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>: xAl:yCu; con 1/x entre 17- $\infty$ , y 1/y entre 47- $\infty$ .

Las reacciones se realizaron usando 20 mg de catalizador, 5 g de agua, 1 mmol de fenol y relaciones fenol/ $H_2O_2$  de 3/1 y 1/1; la mezcla reactiva se agitó a 80°C por 4 horas<sup>[4]</sup>. Los productos de reacción se analizaron en un cromatógrafo de gases GC 3800 acoplado a un espectrómetro de masas Varian SATURN 2000, equipado con automuestrador modelo 8400 e inyector 1079. Se utilizó una columna capilar SPB-50 (0.25 mm ID, 30 m, 0.25  $\mu$ m), con un flujo de He de 1 ml/min, el programa de temperatura de la columna fue el siguiente: 80°C, 0.7 min, 10°C/min, 180°C, 1.3 min, 20°C/min, 220°C, 1 min.

# **Resultados y Discusión**

Análisis DRX mostraron que los materiales tenían estructura MFI; los picos a 36 o a 40° no fueron detectados, indicando que la tenorita, CuO, no estaba presente en los catalizadores Cu-

ZSM-5 sintetizados. Los análisis IR de todas las muestras mostraron las vibraciones características de la estructura MFI a 550 cm<sup>-1</sup> y la banda asignada a la vibración simétrica Si-O-Si a 800 cm<sup>-1</sup>. El área superficial de los catalizadores varió entre 256 y 418 m<sup>2</sup>/g. Mediante análisis químico se determinó que el contenido de Cu varió entre 0 y 1.83 % peso.

En la tabla 1 se muestra la distribución de productos con varios contenidos de agente oxidante, para catalizadores con diferente relación Si/Al y Si/Cu,.

| Catalizador | Si/Cu | Si/Al    | Relación Fenol/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =3:1 |                |    |        |       | Rela | ición    | Fend | ol/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | e=1:1 |
|-------------|-------|----------|---|----------------|----|--------|-------|------|----------|------|----------------------------------|-------|
|             |       |          | Conv %  | Selectividad % |    | Conv % |       | Sele | ectivida | ad % |                                  |       |
|             |       |          |   | СТ             | HQ | PBQ    | CT/HQ |      | СТ       | HQ   | PBQ                              | CT/HQ |
| CCu-14      | 84    | 88       | 20  | 59             | 36 | 5      | 1.6   | 26   | 62       | 36   | 2                                | 1.7   |
| CCu-15      | 160   | 88       | 16  | 59             | 34 | 7      | 1.7   | 31   | 66       | 32   | 2                                | 2.1   |
| CCu-10      | 2058  | 88       | 15  | 57             | 38 | 5      | 1.5   | 25   | 59       | 40   | 2                                | 1.5   |
| CCu-19      | 148   | $\infty$ | 12  | 56             | 38 | 6      | 1.4   | 38   | 66       | 33   | 1                                | 2.0   |
| CCu-15      | 148   | 98       | 16  | 59             | 34 | 7      | 1.7   | 31   | 66       | 32   | 2                                | 2.1   |
| CCu-5       | 148   | 32       | 20  | 66             | 32 | 2      | 2.0   | 26   | 63       | 34   | 3                                | 1.9   |

Tabla 1. Efecto de la relaciones Si/Cu y Si/Al en la hidroxilación de fenol sobre Cu-ZSM-5.

Como se observa en la Tabla 1, los productos obtenidos fueron catecol e hidroquinona con trazas de parabenzoquinona. La selectividad hacia el último compuesto aumentó con el contenido de fenol. Bajo las condiciones de reacción utilizadas, el principal producto de reacción fue el catecol. Se encontró que con los materiales sin cobre la conversión de fenol fue insignificante sugiriendo que las especies de cobre son los sitios activos en esta reacción.

Se observó que la relación catecol/hidroquinona aumentó con el contenido de solvente, alcanzando un máximo cuando la relación en peso de solvente/fenol fue de 43/1. Aumentos en la concentración de  $H_2O_2$ , aumentó la relación catecol/hidroquinona.

La relación catecol/hidroquinona decreció al aumentar la cantidad de catalizador o la temperatura de reacción. La producción de catecol fue favorecida cuando disminuyó el contenido de cobre y la relación Si/Al del catalizador. Por lo tanto, la producción de catecol parece estar favorecida por catalizadores hidrofóbicos con fuertes sitios ácidos.

- S.B. Tendulkar, S.S. Tambe, I. Chandra, P.V. Rao, R.V. Naik, B.D. Kulkarni, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 2081.
- 2. B. Notari. Innovation in Zeolite Materials Science. Stud. Surf. Sci. Catal. (1987) 413
- S. Valenge, Z. Gabelica, M. Abdellaouri, J.M. Clances, J. Barrault., Microporous and Mesoporous Materials. 30 (1999) 17
- F-S Xiao, J. Sun, X. Meng, R. Yu, H. Yuan, J. Xu, T. Song, I. Jiang, R. Xu, Journal of Catálisis (2001) 177

## HIDRODECLORACIÓN DE DICLOROMETANO SOBRE Pd O Ni SOPORTADOS EN ÓXIDOS SOL-GEL

Beatriz Aristizábal Z.<sup>1</sup>, Consuelo Montes de Correa<sup>1</sup>\*, Mario Montes Ramírez<sup>2</sup> <sup>1</sup>Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Antioquia, Apartado Aéreo 1226, Medellín-Colombia \*Email: cmontes@udea.edu.co <sup>2</sup>Departamento de Química Aplicada, Universidad del País Vasco España

## Introducción

El diclorometano es el componente mayoritario en las emisiones de plantas de fabricación de pinturas, aerosoles, espumas de poliuretano, fibras, adhesivos, cosméticos, entre otros. Las emisiones gaseosas de compuestos organoclorados aunque en bajas concentraciones (ppm), se consideran altamente peligrosas para el ser humano y el medio ambiente [1, 2]. Entre las tecnologías desarrolladas para la eliminación de compuestos organoclorados, la más frecuentemente utilizada ha sido la incineración. Sin embargo, se requieren temperaturas entre 800-1000 °C para eliminarlos completamente. Además, la combustión parcial puede generar contaminantes con mayor número de átomos de cloro [3]. Últimamente, se está estudiando la hidrodecloración catalítica como una tecnología alternativa previa a la incineración o a la combustión catalítica [4, 5] a fin de evitar la formación de otros clorados. En la hidrodecloración catalítica, las características del soporte son cruciales para la actividad y estabilidad de los catalizadores frente a HCl, compuestos clorados generados y depósitos carbonosos [2, 6]. Teniendo en cuenta que últimamente, la técnica sol-gel se ha propuesto [5] como un método alternativo para la obtención de soportes y catalizadores más estables y homogéneos, en este trabajo se estudió la influencia del soporte (alúmina, sílica, titania, circonia, preparados por el método sol-gel), metal activo (Ni o Pd) y método de preparación de los catalizadores (impregnación I, cogelación C), en la reacción de hidrodecloración en fase gaseosa de diclorometano.

La carga de metal de 0,5 % Pd o 0.5% Ni se incorporó por impregnación (I) o cogelación (C). Los catalizadores se caracterizaron mediante: BET, DRX, TPR, absorción atómica y TGA. Los ensayos catalíticos se realizaron a presión atmosférica en un reactor tubular de lecho fijo construido en vidrio pyrex. El flujo de la mezcla gaseosa fue de 20 ml/min, y se utilizaron 100 mg de catalizador. La mezcla de reacción consistió de 1200 ppm de diclorometano en He, con pequeñas cantidades de triclorometano. El gas de dilución fue helio y se varió la relación H<sub>2</sub>/He. Antes de la reacción los catalizadores se redujeron en una mezcla de 5% H<sub>2</sub>/He hasta 300 °C para los catalizadores de Pd y hasta 350 °C para los de Ni por 3 horas. La relación H<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se varió entre 1-10 y la temperatura entre 150-400 °C. Los productos de reacción se analizaron en un cromatógrafo de gases equipado con un detector de captura de electrones.

## Resultados y Discusión

En general los catalizadores de Pd fueron activos a temperaturas más bajas que los de Ni. A 300 °C se obtuvieron conversiones de 80% y 90% con los catalizadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(I) y Ni/TiO<sub>2</sub>(I), para la relación  $H_2/CH_2Cl_2$  de 10. A 400 °C la conversión de diclorometano fue mayor del 90% para todos los catalizadores de Pd y Ni soportados.

Los catalizadores  $Pd/Al_2O_3(I)$  y  $Pd/TiO_2(I)$  fueron activos a más baja temperatura, 200°C. Cuando dichos catalizadores se expusieron a la mezcla reactiva durante 1 hora antes de la reacción, la actividad se incrementó al aumentar la relación  $H_2/CH_2Cl_2$ , presentando 60% y 90%, de conversión, respectivamente, para la relación  $H_2/CH_2Cl_2=10$ , tal como se puede observar en la tabla 1.

| Catalizadores<br>impregnados      | Área<br>superficial | Conversión<br>(%) | Catalizadores<br>cogelados        | Área<br>superficial | Conversión<br>(%) |
|-----------------------------------|---------------------|-------------------|-----------------------------------|---------------------|-------------------|
| (I)                               |                     |                   | (C)                               |                     |                   |
| Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 335                 | 60                | Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 367                 | 32                |
| Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 212                 | 33                | Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 370                 | 31                |
| Pd/TiO <sub>2</sub>               | 33                  | 90                | Pd/TiO <sub>2</sub>               | 9,0                 | 52                |
| Ni/TiO <sub>2</sub>               | 33                  | 50                | Ni/TiO <sub>2</sub>               | 48                  | 48                |
| Pd/ZrO <sub>2</sub>               | 35                  | 42                | Pd/ZrO <sub>2</sub>               | 52                  | 56                |
| Ni/ZrO <sub>2</sub>               | 33                  | 50                | Ni/ZrO <sub>2</sub>               | 44                  | 14                |
| Pd/SiO <sub>2</sub> ácida         | 172                 | 35                | Pd/ SiO <sub>2</sub> ácida        | 400                 | 38                |
|                                   |                     |                   | y básica                          | 297                 |                   |
| Ni/SiO <sub>2</sub> ácida         | 238                 | 42                | Ni/SiO <sub>2</sub> ácida         | 184                 | 37                |
|                                   |                     |                   | y básica                          | 249                 |                   |

**Tabla 1.** Conversión de  $CH_2Cl_2$  sobre catalizadores Pd y Ni, 200°C  $H_2/CH_2Cl_2=$  10, tiempo de saturación 1 hora.

Adicionalmente, se observó que al saturar los catalizadores con la mezcla  $CH_2Cl_2/He$  durante 48 horas antes de la reacción, la conversión con el catalizador  $Pd/Al_2O_3(I)$  decreció a 48% mientras que con el catalizador  $Pd/TiO_2(I)$  decreció a 32%. Para estos catalizadores el área superficial obtenida fue 335 y 33 m<sup>2</sup>/g respectivamente. El área superficial influyó en la estabilidad del catalizador. Los catalizadores cogelados con alta área superficial, fueron más resistentes. Por ejemplo, los catalizadores  $Pd/Al_2O_3(C)$  o Ni/  $Al_2O_3(C)$ , fueron mas activos al saturarlos con diclorometano antes de iniciar la reacción, 38% y 42%, a 200 °C,  $H_2/CH_2Cl_2 = 10$ . El análisis TPR realizado a los catalizadores de  $Pd/Al_2O_3(I)$ ,  $Pd/Al_2O_3(C)$ ,  $Pd/TiO_2(I)$  y  $Pd/TiO_2(C)$ , indica que la reducción del Pd es más difícil para el Pd cogelado, lo que sugiere una mayor interacción con el soporte [5].

- 1. L. Delannoy, J.M. Giraudon, P. Granger, Appl. Catal B., 37 (2002) 161.
- 2. S. Ordóñez, H. Sastre, F.V. Díez, Termochimica Acta, 379 (2001) 25.
- 3. M. Ocal, M. Maciejewski, Appl. Catal B., 21 (1999) 279.
- 4. M.A. Keane, D.Y. Murzin, Chem. Eng. Sci., 54 (2001) 3185.
- 5. B. Heinrichs, J.P. Schoebrechts, J.P. Pirard, J. Catal., 192 (2001) 309.
- 6. J.W. Bae, E.D. Park, J.S. Lee, K.H. Lee, Y.G. Kim, S.H. Yeon, B.H . Appl. Catal. A., 217 (2001) 79.

<u>E. Cano-Serrano</u>, J. M. Campos-Martin y J. L. G. Fierro Inst. de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC. c/ Marie Curie, s/n, Cantoblanco. 28049 Madrid, http://www.icp.csic.es/eac.index.htm

# Introducción

Las reacciones de oxidación en fase liquida con oxigeno molecular, de alcoholes, aldehidos y carbohidratos en presencia de catalizadores metálicos de platino o paladio bajo condiciones suaves de reacción son atractivas desde el punto de vista de la química fina.

El oro comparado con los metales nobles del grupo VIII y otros metales del grupo 1B de la tabla periódica (Cu, Ag), que son usados en procesos catalíticos heterogéneos desde hace tiempo; es un nuevo material catalítico. Se ha considerado inactivo en reacciones catalíticas, sin embargo recientemente se sabe que dispersado como partícula ultrafina, el oro exhibe en algunas reacciones una alta actividad (importante para la industria química y protección mediambiental)<sup>[1]</sup>, en particular en la oxidación de CO a bajas temperatura. Existe la hipótesis de que el CO se oxida en el perímetro de la interfase entre el oro y la superficie del soporte<sup>[2]</sup>. A pesar del aumento de interés de la actividad catalítica del oro en los últimos años, la caracterización de soportes de oro por métodos de quimisorción no está establecidos adecuadamente en comparación con las aplicaciones comunes del  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_3$  v quimisorcion de  $N_2O$  para la caracterización de otros metales va mencionados. Hay solamente algunos artículos concernientes a la quimisorción del CO y O<sub>2</sub> en soportes de oro para determinar el área superficial, tamaño medio de poro y dispersión. Las propiedades de adsorción de oxigeno de catalizadores soportados de Au son importantes en conexión con el aumento de las reacciones de oxidación, por ejemplo, oxidaciones a bajas temperaturas de CO, combustión catalítica de hidrocarburos, epoxidación de propileno (donde catalizadores de Au/TiO<sub>2</sub> muestran una extraordinaria selectividad) y oxidación parcial de polioles<sup>[3]</sup>.

Los sistemas cataliticos basados en Au son bastante resistentes al envenenamientos en oxidaciones en fase liquida donde el oxigeno es el agente oxidante. Sin embargo, los catalizadores heterogéneos clásicos basado en metales del grupo Pt sufren desactivación cuando el  $O_2$  es el oxidante en fase liquida, comprometiendo el tiempo de vida del catalizador. Por lo que un catalizador que combine las propiedades de los dos tipos de metales sería de gran interés.

El objetivo de este trabajo es la preparación y caracterización detallada de catalizadores bimetálicos de oro y paladio, de esta forma, se podrá estudiar la variación de las propiedades metálicas de las partículas debido a la interacción entre ambos metales.

#### Métodos experimentales

Se han preparado catalizadores mediante impregnación por humedad incipiente sobre dos tipos de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial de Condea SBa-200 (200 m<sup>2</sup>/g) y NWa-155(155 m<sup>2</sup>/g). Para cada alúmina se hamn preparado muestras monometálicas de referencia y bimetálicas con una relación atómica 1:1, en todos los casos con un contenido del 5 % en peso de metal total. El método de preparación fue el siguiente: una disolución del cloruro del metal (o metales) se disolvieron en HCl. Estas disoluciones se añadieron gota a gota sobre las  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hasta humedad incipente. El sólido obtenido se secó 120° C durante 24 horas y posteriormente se calcinó a 400° C durante 3 horas.

Las catalizadores se caracterizaron mediante isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno a -196° C, difracción de rayos X (XRD), reducción a temperatura programada (TPR), espectroscopia fotoeléctrica de rayos X (XPS), espectroscopia infrarroja de CO adsorbido.

# **Resultados y Discusión**

Los perfiles de reducción a temperatura programada mostraron claras diferencias entre los catalizadores preparados con los dos tipos de soportes, así los catalizadores preparados sobre la alúmina de mayor superficie específica se reducen a menor temperatura que los preparados con la NWa. Lo que puede indicar claramente que existe una dispersión diferente entre las muestras, este hecho se puede atribuir a la diferencia de superficie específica de los soportes empleados. Los catalizadores bimetálicos también ven modificada la dispersión, como se puede apreciar al comparar el TPR de la muestra AuPdSBa y la correspondiente de paladio, esta última presenta un pico de consumo de hidrógeno negativo, claramente indicativo de la formación de hidruro de paladio que únicamente ocurre con partículas grandes de metal, mientras que en la muestra bimetalica no se aprecia este fenómeno, lo que implica la presencia de cristales de paladio mucho



menores.

Los espectros fotoeléctricos de rayos X de los niveles energéticos Pd  $3d_{5/2}$ , y Au  $4f_{7/2}$  de los catalizadores frescos mostraron diferencias entre los monometálicos y los bimetálicos, en estos últimos se detectó la presencia de dos tipos de especies, posiblemente debido a una interacción entre los dos metales.

## Agradecimientos

Se agradece la financiación de este trabajo por parte de Repsol-YPF.

## Referencias

[1] M. Haruta Catal. Today 36 (1997) 153

[2] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, P. Lu, T. Akita, S. Ichikawa, M. Haruta J. Catal. 202 (2001) 256–267

[3] H. Berndt, I. Pitsch, S. Evert, K. Struve, M.-M. Pohl, J. Radnik, A. Martin *Appl. Catal. A: General* (2003) Article in Press

# HIDRODECLORACIÓN DE CLOROCARBONADOS EN FASE LÍQUIDA SOBRE Pd/CARBÓN

Luisa M<sup>a</sup>. Gómez Sainero, Xosé L. Seoane y Adolfo Arcoya. Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC. Cantoblanco. 28049-Madrid

# Introducción

El tetracloruro de carbono se ha venido utilizando como intermediario en la síntesis de clorofluorcarbonados, usados en frigoríficos y aerosoles. Los acuerdos de la Conferencia de Londres de 1990, que comprometen a los países firmantes a reducir la producción y uso de clorofluorcarbonados, han ocasionado una caída progresiva del mercado del tetracloruro de carbono, en los últimos años. Este compuesto es un coproducto de diversos procesos industriales, lo que da lugar a una acumulación creciente del mismo. Su eliminación por incineración es costosa y contaminante, por lo cual se está tratando de desarrollar procesos de hidrodecloración para transformarlo en cloroformo, que es esencial para la fabricación de polímeros fluorados de altas prestaciones. Nuestro grupo desarrolló, conjuntamente con Erkimia S.A., un catalizador de Pd/carbón y un proceso en fase líquida, original y altamente competitivo, para la hidrodecloración de tetracloruro de carbono a cloroformo [1,2]. Posteriormente, se estudió la fluidodinámica del reactor [3] y las propiedades del catalizador [4]. En el presente trabajo se evalúa la reactividad de los productos de la reacción, cuyo conocimiento es esencial para

# Técnica Experimental

Un catalizador Pd/carbón, conteniendo 1% de Pd, se preparó por impregnación a humedad incipiente a partir de una solución acuosa de H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>, usando como soporte carbón Erkimia CF-IV ( $S_{BET} = 1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , volumen poroso = 0.62 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, tamaño promedio de partícula = 75µm). Después de secar a 120°C, el sólido se redujo en corriente de hidrógeno a 250°C. Las medidas cinéticas se realizaron en un reactor de burbuja, con el reactante en fase líquida y el catalizador en suspensión. El reactor opera en régimen semicontínuo, a 3 MPa y 140°C, alimentando el hidrógeno por la parte inferior a través de un difusor. En estas condiciones, el hidrógeno actúa como reactante y, a la vez, como agitador. La conversión del clorocarbonado (*X*) se define como el porcentaje de reactante cargado en el reactor que se transforma y la selectividad (*S<sub>i</sub>*) a un producto *i* es el porcentaje de reactante convertido que se transforma en *i*.

# **Resultados y Discusión**

# Hidrodecloración de tetracloruro de carbono

Se encontró que, en las condiciones experimentales empleadas, la conversión de tetracloruro de carbono (TTCM) crece proporcionalmente con el tiempo hasta el 60%, manteniéndose la selectividad a cloroformo (TCM) por encima del 90 %. Este comportamiento se ajusta a una cinética de orden cero:

$$(-r) = - (d [TTCM]/dt) = k$$

indicando que el tetracloruro de carbono se adsorbe fuertemente sobre la superficie del catalizador. Los subproductos de la reacción son hexacloroetano (HCA), tetracloroetileno

(TTCE), diclorometano (DCM), monoclorometano (MCM) y metano, los cuales se forman con muy bajo rendimiento (Tabla 1).

## Hidrodecloración de cloroformo y diclorometano

El CHCl<sub>3</sub> es mucho menos reactivo que el CCl<sub>4</sub>, en las condiciones de trabajo. Por ejemplo, después de 1,5 h sólo se alcanza una conversión de 0,73 % frente al 41 % del CCl<sub>4</sub> en análogas condiciones (Tabla 1). Los dos únicos productos son diclorometano y, en menor proporción, monoclorometano. Hay que señalar, en este caso, la ausencia de metano. La reactividad del diclorometano es prácticamente nula, detectándose solamente trazas de monoclorometano.

| Compuesto  | TTCM   | TCM  | DCM    | HCA  | TTCE |
|--|--------|------|--------|------|------|
| Conversión (% molar)<br>Selectividad a (% molar) | 41,1   | 0,7  | Trazas | 97,2 | 0    |
| TCM  | 91,0   |      | 0      | 0    |      |
| DCM  | 0,5    | 85,7 |        | 0    |      |
| MCM  | Trazas | 14,3 | Trazas | 0    |      |
| HCA  | 5,3    | 0    | 0      |      |      |
| TTCE   | 1,7    | 0    | 0      | 10,0 |      |
| Metano   | 1,5    | 0    | 0      | 0    |      |

Tabla 1. Hidrodecloración de los clorocarbonados a 140°C, después de 1,5 horas de reacción

# Hidrodecloración de hexacloroetano

Según se deduce de los datos de la Tabla 1, la hidrodecloración de hexacloroetano es una reacción muy rápida y además específica a tetracloroetileno. La formación simultánea de cloruro de hidrógeno en cantidades estequiométricas, indica que la transformación de hexacloroetano en tetracloroetileno es, efectivamente, una hidrodecloración. Este compuesto, por su parte, es prácticamente inerte en las condiciones de reacción, igual que cuando la reacción se lleva a cabo en fase gaseosa, con catalizadores Pd-Cu/carbón. En este caso, sólo a temperaturas superiores a 180°C, se obtiene tricloroetileno.

El conjunto de resultados analizados en este trabajo permiten explicar la elevada especificidad de nuestro catalizador Pd/carbón para transformar tetracloruro de carbono en cloroformo y, además, la alta rentabilidad del proceso, en parte por la escasa actividad metanizante del catalizador.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen a Erkimia S.A. y a la CICYT (MAT1999-0812) la financiación de este trabajo.

#### Referencias

- E. Tijero, J.M. Sulé, A. Cortés, X.L. Seoane y A. Arcoya U.S. Patent 5.208.393 (1993) y E.U. Patent 0460138 (1995).
- Luisa M<sup>a</sup>. Gómez Sainero, Antonio Cortés, Xosé L. Seoane y Adolfo Arcoya. Ind. & Eng. Chem. 39 (2000) 2849.
- Luisa M<sup>a</sup>. Gómez Sainero, Xosé L. Seoane, Emilio Tijero y Adolfo Arcoya. Chem. Eng. Sci. 57 (2002) 3565.
- 4. Luisa M<sup>a</sup>. Gómez Sainero, Xosé L. Seoane, José L. G. Fierro y A. Arcoya. J. Catal. 209 (2002) 279.

P-072

# SÍNTESIS DE NANOFIBRAS Y NANOTUBOS DE CARBONO MEDIANTE VAPODEPOSICIÓN QUÍMICA CATALIZADA

P. Sampedro Tejedor<sup>1</sup>, A. Guerrero Ruíz<sup>1</sup>, D.M. Nevskaia<sup>1</sup> e I. Rodríguez Ramos<sup>2</sup> <sup>1</sup>Dpto. Química Inorgánica y Técnica, U.N.E.D., Facultad de Ciencias, Senda del Rey nº 9, 28040 Madrid <sup>2</sup>Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, C.S.I.C., Marie Curie s/n, Campus Cantoblanco. 28049 Madrid

En los últimos años, las nuevas estructuras de carbono, tales como nanofibras y nanotubos, han despertado gran interés debido a sus numerosas y espectaculares propiedades y aplicaciones, por ejemplo: como aditivos en polímeros, en componentes electrónicos, para almacenamiento de hidrógeno (1). Además, cuando se usan como soporte de catalizadores metálicos, confieren propiedades bastante particulares, por ejemplo modificando la selectividad en reacción (2, 3). Por ello, las investigaciones se centran cada vez más en controlar y optimizar sus métodos de síntesis, con el fin de producir estos materiales con suficiente pureza y alto rendimiento. Entre dichos métodos, las técnicas de deposición química de gases reactivos empleando catalizadores parecen ser una buena alternativa (4, 5).

En esta comunicación se presenta un estudio preliminar sobre la síntesis de nanofibras y nanotubos de carbono usando acetileno como fuente de carbono. Los catalizadores empleados, que se introducen en fase vapor en el reactor, son compuestos de Fe; como carbonilos, ferroceno, etc.

El método catalítico de síntesis consiste en introducir en el reactor una mezcla de gases reactivos consistente en:  $C_2H_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$  y el precursor de Fe. Las proporciones de dichos compuestos varían entre 4.06 10<sup>-4</sup> y 2.03 10<sup>-3</sup> moles/min de acetileno, entre 0 y 1.00 10<sup>-3</sup> moles/min de H<sub>2</sub> y aproximadamente entre 4.71 10<sup>-6</sup> y 3.26 10<sup>-5</sup> moles/min de compuesto de hierro. El caudal de gas inerte de arrastre se mantuvo entre 300 y 2000 cm<sup>3</sup>/min dependiendo del experimento. La temperatura de reacción se mantuvo constante a 1373 K (en algún caso se realizo algún estudio a 1173 K. Las nanofibras y nanotubos de carbono, que se obtienen después de una hora en reacción, se han estudiado principalmente por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

En el caso del Fe(CO)<sub>5</sub> se fijaron dos proporciones catalizador/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 1.2% y 4.0% molar, con tiempos de residencia entre 3.42 y 8,45 segundos; observandose una menor formación de encapsulados de Fe en el carbón producido cuando se disminuye la cantidad de precursor de Fe introducido en el reactor. La coalimentación de H<sub>2</sub> afecta poco a la estructura de los productos sintetizados. Como material mayoritario obtenido se consiguen, nanofibras, y no se observó la formación de nanotubos de carbono. Además se comprobó que al disminuir el tiempo de residencia en el reactor, la distribución de diámetros de las nanofibras, estudiadas por TEM, se hace más uniforme.

Al emplear una mezcla reactiva con relación  $Fe(CO)_5/C_2H_2$  de 1.2%, con un tiempo de residencia de 1.62 segundos en la zona de reacción, se comprueba que se forman nanotubos de gran pureza en la primera parte del reactor, mientras que a la salida se observa que se han depositado nanofibras. Estas últimas son de diámetro inferior a las obtenidas para mayores tiempos de residencia. Cuando la temperatura de reacción es de 1173 K la distribución de tamaños de nanofibras es más heterogénea.

Este conjunto de datos experimentales y observaciones se puede explicar teniendo en cuenta que el  $C_2H_2$  a estas temperaturas de reacción tiende a la autopirólisis, con lo cual, la presencia de nanofibras seria debida a la deposición de carbón pirolítico. Como conclusión preliminar cabe

señalarse la importancia que tiene la velocidad de paso de los reactivos por la zona de reacción (tiempo de residencia) sobre la selectividad para obtener una estructura u otra de carbono, y por tanto sobre la formación de nanotubos.

Cuando se utiliza ferroceno como compuesto para introducir el catalizador de Fe, aún cuando no se ha llegado a optimizar la relación ferroceno/ $C_2H_2/H_2$ , se ha observado por TEM la formación de nanofibras y otras formas sólidas del carbón como collares y esferas, o encapsulados conteniendo el metal. La formación de nanofibras parece estar relacionada, en principio, con la presencia de hidrógeno. La optimización de las condiciones con este catalizador estan siendo objeto de estudio actualmente.

**Agradecimientos:** Esta investigación esta realizada dentro de un proyecto de investigación (MAT2000-0043-P4-03), en el que también participa la empresa Carburos Metálicos, de cuyos investigadores hemos recibido una inestimable ayuda. PST agradece a la UNED la concesión de una beca predoctoral con cargo a dicho proyecto.

- (1) Krijn P. de Jong y John W. Geus, Cat. Rev.-Sci. Eng., 481-510 (2000)
- (2) E. Asedegbega-Nieto, A. Guerrero-Ruiz, Y-J. Zhang, Q. Xin, W. Li e I. Rodríguez-Ramos. EuropaCat-VI, 2003, aceptado.
- (3) Planeéis, J.M., Coustel, N. Coq, B., Brotons, V., Kumblar, P.S., Dutartre, R. Geneste, P. Bernier, P. y Ajayan, P.M.; J. Am. Chem. Soc., 116 (17) 7935-7936 (1994).
- (4) Lijie Ci, Sishen Xie, Dongsheng Tang, Xiaoqin Yan, Yubao Li, Zuqin Liu, Xiaoping Zou, Weiya Zhou y Gang Wang, Chem. Phys. Let., vol. 349, 191-195 (2001)
- (5) Zhenping Zhou, Lijie Ci, Xihua Chen, Dongsheng Tang, Xiaoqin Yan, Dongfang Liu, Yingxin Liang, Huajun Yuan, Weiya Zhou, Gang Wang y Sishen Xie, Carbon, vol. 41, 337-342 (2003)

## UTILIZACIÓN DE MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS IN SITU PARA EL ESTUDIO DE LA TRANSPOSICIÓN DE BECKMANN DE LA ACETOFENONA OXIMA SOBRE LA ZEOLITA BETA

A. B. Fernández, A. Marinas, T. Blasco, V. Fornés y A. Corma Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC). Avenida de los Naranjos s/n, 46022 Valencia

#### Introducción

La transposición de Beckmann de cetoximas en amidas es una de las etapas fundamentales en la producción industrial de la  $\varepsilon$ -caprolactama, precursor para la fabricación de Nylon-6, a partir de la ciclohexanona oxima [1]. En los últimos años se está haciendo un gran esfuerzo para desarrollar catalizadores heterogéneos que sean económicamente rentables y adecuados para sustituir el ácido H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> que se utiliza en el proceso actual. Una de las alternativas más prometedoras es el uso de zeolitas sintéticas [2,3]. En este trabajo se estudia el mecanismo de la reacción de transposición de la acetofenona oxima en acetanilida mediante métodos espectroscópicos in situ', utilizando una zeolita Beta con propiedades ácidas como catalizador.

#### **Procedimiento Experimental**

La zeolita Beta (Si/Al=14, PQ. Zeolites B.V) evacuada a 400 °C se mezcló con la cantidad de oxima adecuada para obtener una relación de 0.5 moles de oxima por cada mol de átomos de Al. La mezcla se trató a temperaturas crecientes hasta 200 °C, durante1 h.

Los espectros de infrarrojo (FT-IR) se registraron en un equipo Nicolet 710. Para el estudio por resonancia magnética nuclear (RMN) en estado sólido se utilizó acetofenona oxima marcada con <sup>15</sup>N y <sup>13</sup>C en el grupo carbonílico. Los espectros de polarización cruzada (PC) de <sup>13</sup>C y <sup>15</sup>N se adquirieron con un equipo Bruker AV 400. El desplazamiento químico del <sup>15</sup>N se refiere al CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> (0 ppm).

#### **Resultados y Discusión**

La figura 1 muestra el espectro FT-IR de la acetofenona oxima mezclada con la zeolita beta tratada a diferentes temperaturas. A temperatura ambiente, se observa una banda baja intensidad cm<sup>-1</sup> a 1625 de correspondiente a la tensión del enlace C=N de la oxima. Tras el tratamiento a 100 °C se produce un aumento considerable en intensidad y un desplazamiento a 1630 cm<sup>-1</sup>. Esta banda se atribuye al enlace C=O de la acetanilida. Al aumentar la temperatura de reacción a 250 °C aparece una nueva banda a 1640 cm<sup>-1</sup> lo que indica la formación de un producto secundario.



Figura 1. Espectros FT-IR de la acetofenona oxima adsorbida en zeolita beta tratada a diferentes temperaturas.

La figura 2 muestra los espectros de RMN de <sup>13</sup>C y <sup>15</sup>N. La mezcla sin tratar presenta una señal de <sup>13</sup>C a 156.4 ppm característica de la oxima fisisorbida y otra a 165 ppm de oxima quimisorbida. Al aumentar la temperatura de tratamiento a 50 °C, la señal de la oxima quimisorbida aumenta a expensas de la fisisorbida, lo que sugiere que se produce la difusión de la oxima a través de los canales de la zeolita beta favoreciendo su adsorción. Tras el tratamiento a 100 °C aparece una señal de <sup>13</sup>C a 177 ppm que se atribuye al grupo C=O de la acetanilida, lo que indica que se produce la reacción de transposición de la acetofenona oxima.



Figura 2. Espectros de RMN de PC de <sup>13</sup>C y <sup>15</sup>N de la acetofenona oxima y de ésta adsorbida en zeolita beta tratada a diferentes temperaturas.

Al aumentar la temperatura de reacción a 200 °C, se observa la aparición de nuevas señales a 200, 187 y 169 ppm que se corresponderían con nuevos productos, posiblemente debidos a reacciones de condensación y/o hidrólisis. Los espectros de <sup>15</sup>N confirman todas las RMN conclusiones extraídas del <sup>13</sup>C. A temperatura ambiente aparece la señal de la oxima a -148 ppm. Al aumentar la temperatura aparece la señal de la acetanilida a -245 ppm y tres nuevas señales a -188, -331, -360 ppm que indican la formación de productos con grupos amino. Actualmente estamos realizando diversos experimentos para su identificación. Los resultados obtenidos que la reacción de transposición de Beckmann se produce a temperaturas superiores a 50°C

La aparición de nuevas especies a temperaturas superiores indica que se producen otras reacciones, probablemente de hidrólisis, craqueo y/o condensación.



## Agradecimientos

Los autores agradecen a la Generalitat Valenciana (proyecto CTIDIB/2002/290) y a la DGCYT (proyecto MAT 2000-1392) la financiación del trabajo. A. B. Fernández agradece a la Fundación Bancaja por la concesión de una beca predoctoral.

- 1. H. Sato, K. Hirose, M. Kitamura. Nippon Kagaku kaishi (1989) 548.
- 2. M.A.Camblor, A.Corma, H. García, V.Semmer-Herlédan, and S.Valencia. J.Catal.177,267-272 (1998).
- 3. A. Aucejo, M.C Burguet, A. Corma and V. Fornés. Applied Catal, 22 (1986).

## CATALIZADORES DE Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PARA COMBUSTION DE COVs

Picasso Escobar, G., Quintilla Beroy, A., Pina Iritia, M.P., Herguido Huerta, J. Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente. Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza. España.

En este trabajo se presenta la preparación y caracterización tanto fisico-química como de actividad en combustión de COVs de catalizadores basados en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; realizada dentro de un estudio más amplio dedicado al desarrollo de membranas intrínsecamente activas a partir de soportes porosos comerciales para su posterior aplicación como eficaces contactores en procesos heterogéneos gas-sólido catalíticos [1].

Los métodos de preparación de las muestras utilizados han sido dos: a) descomposición térmica a 170 °C durante 5 h del precipitado obtenido a partir de una disolución de 60 g de  $Fe(NO_3)_3.9H_2O$  en 100 ml de agua destilada tras evaporación en aire a 60 °C por 24 h; b) precipitación del hierro de la disolución anterior en forma de hidróxido por adición de  $NH_4OH$  (30 % en peso). El mezclado de estas dos últimas disoluciones se ha realizado por adición y agitación rápida de ambas o bien mediante adición lenta de la solución amoniacal hasta alcanzar el punto de equivalencia. En todos los casos, las disoluciones resultantes han sido filtradas, y el precipitado sólido secado y descompuesto en las mismas condiciones que las utilizadas en el método de descomposición térmica. Los sólidos obtenidos han sido calcinados aplicando diferentes velocidades de calentamiento (2 °C/min y 10 °C/min) para estudiar el efecto sobre el tamaño promedio de cristalita. Los catalizadores preparados por el método de descomposición térmica han sido calcinados a 600 °C durante 6 h mientras que en los preparados por precipitación, el protocolo de calcinación ha sido estudiado más en detalle para analizar su influencia sobre el área superficial, la cristalinidad de la fase predominante y las temperaturas de light-off de metil-etil cetona utilizada

En la Tabla 1 se presenta un resumen de las muestras preparadas y su caracterización. Los espectros de difracción de rayos X de las muestras más representativas se recopilan en la figura 1. Se han caracterizado muestras sin calcinar preparadas por los diferentes métodos, detectándose en los difractogramas de los sólidos preparados por precipitación la presencia de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> superficial, dado que su temperatura de descomposición es de 180°C, mientras que el Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> lo hace a 170°C. En los ensayos de combustión de metil-etil cetona las temperaturas utilizadas superan los 200°C y por tanto la escasa presencia de nitratos no es importante pues descompondrán quedando la fase  $\alpha$ hematita en superficie. Como es lógico, a menor temperatura de calcinación mayor es la superficie BET desarrollada, alcanzándose valores de hasta 57 m<sup>2</sup>/g. Existe una relación inversa entre la superficie BET y el diámetro medio de cristalita (figura 2) independientemente del método de preparación utilizado. Se observa que a igualdad de tratamiento térmico, el método de precipitación conduce a una menor superficie específica, si bien este método ha sido el más extensamente estudiado ya que maximiza la cantidad de precursor (Fe(OH)<sub>3</sub>) depositado por ciclo en el interior de la estructura porosa de la membrana soporte [1]. La adición controlada del agente básico y las velocidades rápidas de calentamiento hasta la temperatura de calcinación conducen a una mayor superficie específica y a un menor diámetro de cristalita. Aparentemente en estas condiciones se reduce el riesgo de aglomeración de las partículas.

Las temperaturas de reacción necesarias para alcanzar una conversión del 50 y 95% de metil-etil cetona,  $T_{50\%}$  y  $T_{95\%}$ , se recogen en la Tabla 1. En todos los casos se forma monóxido de carbono como producto intermedio de combustión. A la  $T_{50\%}$  se alcanza una concentración máxima de CO que representa en torno a un 7% del rendimiento de la metil-etil cetona; para desaparecer posteriormente, conforme la conversión de la cetona se completa, de acuerdo a un esquema de reacción en serie.

 $T_{95\%}^{(2)}$ 

286°C 326°C 266°C<sup>(3)</sup> 287°C

316°C (3)

297°C

352°C

288°C

370°C

350°C

| abla 1. Resumen de la caracterización realizada sobre catalizadores basac |   |                             |                    |                      |  |  |  |  |  |
|---|---|-----------------------------|--------------------|----------------------|--|--|--|--|--|
| Muestra   | Método de<br>Preparación <sup>(1)</sup> | Protocolo de<br>Calcinación | $S_{BET}(m^2\!/g)$ | $T_{50\%}^{(2)}$     |  |  |  |  |  |
| IS1   | А                                       | Sin calcinar                | 56.7               | 250°C                |  |  |  |  |  |
| IS2   | А                                       | 2°C/min; 600°C              | 5.5                | 285°C                |  |  |  |  |  |
| AR1   | B1                                      | Sin calcinar                | 26.4               | 238°C <sup>(3)</sup> |  |  |  |  |  |
| AR2   | B1                                      | 2°C/min; 300°C              | 22.4               | 256°C                |  |  |  |  |  |
| AR3   | B1                                      | 2°C/min; 400°C              | 20.2               | -                    |  |  |  |  |  |

2°C/min; 500°C

2°C/min; 600°C

2°C/min; 300°C

10°C/min; 300°C

10°C/min; 600°C

2°C/min; 600°C

Sin calcinar

dos en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A: descomposición térmica, B1: precipitación rápida, B2: precipitación con adición controlada de NH<sub>4</sub>OH. <sup>(2)</sup> [MEK]<sub>0</sub>=1900 ppmV, WHSV=80 h<sup>-1</sup>; <sup>(3)</sup> [MEK]<sub>0</sub>=1500 ppmV.

12.9

6.4

41.2

39.9

57.0

1.3

3.1



**B**1

B1

**B**2

**B2** 

B2

B2

**B**2

Figura 1. Difractogramas de rayos X de los catalizadores preparados más representativos.



282°C (3)

271°C

272°C

259°C

323°C

309°C

Figura 2. Relación entre la superficie específica BET y el diámetro medio de cristalita (estimado a  $2\theta = 33^{\circ}$ ).

Tras el análisis de las curvas de light-off, se deriva una dependencia directa entre la superficie específica del catalizador y su actividad para la combustión de ppm de COVs, de ahí que sean los catalizadores no calcinados los mejores candidatos para llevar a cabo la eliminación total del contaminante modelo. La actividad catalítica es superior a la reportada por Azpilikueta et al [2] para la combustión del mismo compuesto sobre catalizadores de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ya que las temperaturas de light-off son similares bajo condiciones más exigentes de reacción (280°C para 2000 pmmV y 180  $h^{-1}$  con IS1 frente a 285°C para 600 ppmV y 140  $h^{-1}$  sobre Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

## Referencias

- [1] Picasso, G., Quintilla A., Pina M. P., Herguido, J. Appl. Catal. B: Env. In press (2003).
- [2] Azpiliqueta, N., Gandía, L.M., Gil, A. Actas del 9<sup>th</sup> Mediterranean Congress of Chemical Enginneering, Barcelona (España), pp 138 (2002).

AR4

AR5

AC1

AC2

AC3

AC4

AC5

# ACILACIÓN DE ALCOHOLES SOBRE REACTORES DE MEMBRANAS CATALÍTICAS BÁSICAS DE ETS-10

Víctor Sebastián<sup>a</sup>, Inés Tiscornia<sup>a</sup>, Zhi Lin<sup>b</sup>, João Rocha<sup>b</sup>, Carlos Téllez<sup>a</sup>, Joaquín Coronas<sup>a,\*</sup>, Jesús Santamaría<sup>a</sup> <sup>a</sup>Department of Chemical and Environmental Engineering, University of Zaragoza, 50009 Zaragoza, Spain. \*coronas@posta.unizar.es <sup>b</sup>Department of Chemistry, University of Aveiro, CICECO, 3810-193 Aveiro, Portugal

Desde el descubrimiento de los titanosilicatos microporosos ETS-10 y ETS-4, estructuras cristalinas constituidas por una red tridimensional de tetraedros de SiO<sub>4</sub> y octaedros de TiO<sub>6</sub> (Figura 1a), ha surgido un creciente interés respecto a sus posibles aplicaciones. Estos materiales podrían ampliar el campo de operación de las membranas zeolíticas en campos tan importantes como el de las separaciones, el de los reactores catalíticos y el de los sensores. Entre las ventajas encontradas en las membranas de titanosilicatos y materiales similares respecto a las zeolíticas se pueden señalar: a) obtención de la fase pura en ausencia de agentes estructurantes orgánicos, evitándose así posteriores calcinaciones (las que pueden ocasionar defectos); b) preparación bajo condiciones de pH moderadas, reduciendo el ataque químico sobre la superficie del soporte; c) posibilidad de sustituciones isomórficas en su estructura, otorgándole diferentes propiedades de adsorción y catalíticas.

En este trabajo, las membranas de ETS-10 se prepararon sobre soportes tubulares de  $\alpha$ -alúmina a través de una síntesis hidrotermal con siembra previa. El gel de síntesis utilizado fue elaborado de acuerdo al procedimiento descrito en [1]. El espesor de las membranas resultó de aproximadamente 5  $\mu$ m, como muestra la Figura 1b, observándose buen intercrecimiento en los cristales de la capa continua de ETS-10. Las membranas sintetizadas se caracterizaron por medidas de permeación individual de gas



Figura 1. ETS-10, (a) red estructural; (b) fotografía SEM

y por pervaporación de mezclas agua/alcohol. En este último caso se han logrado factores de separación agua/etanol de hasta 12 con un flujo de agua de 1,1 kg/( $m^2 \cdot h$ ), comparable a los de otras membranas de zeolitas hidrofílicas [2].

Las dos propiedades fundamentales de estos materiales son hidrofilicidad, como se acaba de ver, y basicidad, como otros autores han demostrado en diversos estudios catalíticos sobre la deshidrogenación oxidativa de ciclohexanol [3], la acilación de alcoholes [4] y las condensaciones aldólicas [5]. Con la idea de integrar reacción y separación en una sola etapa más eficaz, se propone en este trabajo un reactor de membrana de ETS-10 para la acilación de alcoholes.

La reacción de acilación de alcoholes puede ser catalizada por la acción de ácidos de Lewis, tales como zeolitas LaY, los cuales se deterioran durante el proceso, resultando una importante producción de sustancias no deseadas. Luego, parece conveniente usar un catalizador básico como el titanosilicato. La acilación elegida para el presente estudio es la reacción de ciclohexanol y ácido acético para dar agua y acetato de ciclohexilo (usado en la industria cosmética y de tintes). Se trata de una reacción cuya conversión, como en general la de este tipo de reacciones, está limitada por el equilibrio, por ejemplo, con un exceso de ácido de 10:1 su conversión no alcanza el 85%.

Una de las importantes áreas de aplicación de los reactores de membrana (consecuencia de su capacidad para integrar reacción y separación) es el aumento del rendimiento en las reacciones limitadas por el equilibrio mediante la eliminación de uno de los productos de la reacción. Por lo tanto, si se tiene en cuenta que en el proceso habitual de acilación es necesario el exceso de uno de los reactivos (ácido acético, el más barato) para lograr valores de conversión elevados, la utilización del reactor de membrana permitiría la separación del agua (gracias al menor tamaño de ésta cuando se la compara con las otras sustancias que intervienen en la reacción y al carácter hidrofílico del ETS-10) formada en la reacción, desplazando del equilibrio (ver Figura 2) y limitando también así el exceso de ácido.



Figura 2. Esquema del proceso de acilación en el reactor de membrana catalítica de ETS-10

Se ha demostrado que la basicidad del ETS-10 depende del catión de compensación presente. La actividad para la acilación crece en el orden: Li< Na< K< Rb~Ba~Cs, por lo que otro objetivo de este trabajo es ver la influencia que el intercambio iónico puede tener en la operación del reactor de membrana.

En estos momentos, una vez comprobada la calidad de las membranas de ETS-10 preparadas, se están realizando los primeros ensayos de reacción en reactor de lecho fijo para después iniciar el estudio del reactor de membrana. Como conclusión, se espera que el uso del reactor de membrana de ETS-10 permita obtener buenos valores de conversión, sin usar cantidades excesivas de ácido, junto con una adecuada selectividad y separación de los productos.

## Referencias

- [1] J. Rocha, A. Ferreira, Z. Lin, M. Anderson, Micropor. Mesopor. Mater. 23 (1998), 253-263
- [2] Kita, Hidetoshi, Membrane 20, 3 (1995), 169-182
- [3] A. Valente, Z. Lin, P. Brandao, I. Portugal, M. Anderson, J. Rocha, J. Of Catálisis 200 (2001), 99-105
- [4] S. Waghmode, V. Thakur, A. Sudalai, S. Sivasanker, Tetrahedron Letters 42 (2001), 3145-3147

[5] A. Philippou, M. Anderson, J. of Catalysis 189 (2000), 395-400

D. P. Serrano, R. A. García y D. Otero Departamento de Tecnología Química, Ambiental y de los Materiales, ESCET. Universidad Rey Juan Carlos. 28933 Móstoles, Madrid.

# Introducción

Las reacciones de acilación de Friedel-Crafts son uno de los métodos más importantes para la síntesis de cetonas aromáticas. Convencionalmente en estos procesos de acilación se utilizan como catalizadores ácidos de Lewis, como el AlCl<sub>3</sub>[1]. El uso de estos catalizadores convencionales está asociado a una serie de problemas. La principal desventaja de los catalizadores homogéneos convencionales es que no son regenerables y que es necesario utilizar una cantidades superior a la estequiométrica. Por tanto, la sustitución de los catalizadores homogéneos convencionales con un catalizador sólido regenerable y fácilmente recuperable, tiene una gran importancia industrial [2].

En los últimos años varios autores han propuesto el uso de zeolitas como catalizadores sólidos para estas reacciones en fase líquida [1-3]. Sin embargo, debido a las limitaciones de su tamaño de poro, el acceso a estas zeolitas está restringido a moléculas con un diámetro de hasta 8 Å. Por el contrario, los materiales mesoporosos amorfos, como Al-MCM-41, poseen una elevada superficie específica (> 1000 m<sup>2</sup>/g) y un sistema de poros unidimensional, y un de tamaño de poro bien definido, en el rango de 20 - 100 Å, por lo que son catalizadores de interés para la conversión de moléculas voluminosas. Sin embargo, comparados con las zeolitas cristalinas, estos materiales mesoporosos tienen menor acidez y estabilidad hidrotérmica, lo que puede limitar su aplicación en este tipo de reacciones. Se podrían esperar mejoras de las propiedades físico-químicas si obtenemos materiales mesoporosos en los que las paredes de los poros fuesen cristalinas, en lugar de amorfas.

Kaliaguine y col. [4] proponen como método para obtener un nuevo tipo de material mesoporoso con paredes semi-cristalinas, una cristalización secundaria de un material mesoporoso amorfo (SBA-15) previamente sintetizado, utilizando agentes directores de la estructura zeolítica. Pinnavaia y col. [5] recientemente han sintetizado mesoestructuras más ácidas y con mayor estabilidad hidrotémica, basándose en el ensamblaje directo de aluminosilicatos protozeolíticos que normalmente nuclean la cristalización de zeolitas.

En este trabajo se estudia la actividad catalítica de materiales mesoporos híbridos cuyas paredes son cristalinas, en la reacción de acilación de Friedel-Crafts del 2-metoxinaftaleno (2-MN). La acilación de 2-MN en la posición 6 es de particular interés, ya que este compuesto es el precursor de un potente anti-inflamatorio, el Naproxen.

## **Materiales y Procedimiento Experimental**

La síntesis de los materiales mesoporosos híbridos se lleva a cabo ensamblando aluminosilicatos protozeolíticos, obtenidos en las primeras etapas de cristalización de zeolita ZSM-5, alrededor de micelas de Bromuro de Cetiltrimetilamonio (CTAB), surfactante empleado en la obtención de estructuras mesoporosas de tipo MCM-41.

Todas las reacciones se han llevado a cabo en un reactor termostatizado a 175 °C, bajo agitación, atmósfera inerte y a reflujo, siendo las condiciones de reacción las siguientes: 15 mmol de 2-metoxi-naftaleno (2-MN):15 mmol de cloruro de acetilo mezclados en 50 ml de

nitrobenceno. Como patrón interno se usa sulfolano. Para seguir el progreso de la reacción se toman muestras periódicamente y son analizadas por cromatografía de gases (GC).

#### **Resultados y Discusión**

La figura 1A muestra los espectros de FT-IR de muestras calcinadas de zeolita ZSM-5, Al-MCM-41 y de material mesoporoso híbrido, denominado MCM-41<sub>ZSM-5</sub>. La incorporación de cristalinidad en las MCM-41<sub>ZSM-5</sub> se confirma por la presencia de la banda a 550 cm<sup>-1</sup>, característica de la vibración de los anillos de pentasil, que indica la existencia de subunidades protozeolíticas de tipo ZSM-5. Además, las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> (Figura 1B) del material híbrido MCM-41<sub>ZSM-5</sub> presentan, simultáneamente, características propias de materiales mesoporosos y zeolíticos, observándose una distribución de tamaño de poro bimodal, con microporos y mesoporos.



Figura 1. Espectros de FT-IR (A) e isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> (B).

La figura 2 muestra la conversión de 2-MN utilizando diferentes catalizadores, siendo los materiales mesoporosos híbridos MCM- $41_{ZSM-5}$ , más activos la Al-MCM-41 y la zeolita ZSM-5. Esto subrayaría el comportamiento mixto de este tipo de materiales, reuniendo la acidez de las zeolitas y el tamaño de poro de los materiales mesoporosos, y por tanto, su potencial uso en las reacciones de acilación de moléculas voluminosas.



Figura 2.- Conversión de 2-MN con cloruro de acetilo en función del tiempo de reacción

#### Bibliografía

- 1. E. Formentin, J.M. Coustard and M. Guisnet. J. Mol. Catal. A. 159, (2000) 377.
- 2. D. Das and S. Cheng. App. Catal. A. 201, (2000), 159.
- 3. E.A. Gunnewegh, S.S. Gopie and H.Van Bekkum. J. Mol. Catal. A. 106, (1996) 151.
- 4. D. Trong On, S. Kaliaguine. Angew. Chem. Int. Ed. 40(17), (2001) 3248.
- 5. Y. Liu, W. Zhang and T.J. Pinnavaia. J. Am. Chem. Soc. 122(36), (2000) 8791.

# SENSORES DE GAS MODIFICADOS CON MATERIALES MICROPOROSOS

M. Vilaseca<sup>a</sup>, A. Cabot<sup>b</sup>, A. Cirera<sup>b</sup>, A. Cornet<sup>b</sup>, J.R. Morante<sup>b</sup>, J. Coronas<sup>a</sup>, v J. Santamaría<sup>a</sup> <sup>a</sup> Departamento de Ingeniería Química y T.M.A. Universidad de Zaragoza C/Pedro Cerbuna, 12. 50009 Zaragoza <sup>b</sup>Departament d'Electrònica. Universitat de Barcelona C/Martí i Franquès, 1. 08028 Barcelona

# Resumen

Los sensores de gas semiconductores son los sensores de estado sólido con mayor presencia en el mercado debido a su bajo coste, reducido tamaño y compatibilidad con la tecnología y los sistemas electrónicos. El material sensible es normalmente un óxido metálico, siendo el óxido de estaño uno de los más utilizados y estudiados, a menudo dopado con metales nobles para aumentar su actividad catalítica. La detección se produce debido a cambios en la conductividad del material cuando entra en contacto con gases reductores u oxidantes. Aunque su uso está muy extendido estos sensores presentan problemas de selectividad puesto que pueden detectar una gran variedad de gases [1].

En el presente estudio se utilizan capas de materiales microporosos para obtener sensores selectivos. Los materiales utilizados son de tipo zeolítico y actúan como barrera con una doble función: por una parte limitar el paso de moléculas indeseadas y por otra aumentar la concentración del gas a detectar en la superficie de la capa sensible (Fig. 1).



Fig. 1.- Esquema de un sensor de óxido de estaño modificado con una capa de zeolita.

Se han desarrollado técnicas de preparación de distintos materiales zeolíticos (MFI, LTA, BEA, FAU, AEI, ETS-10) que permiten compatibilizar los materiales sensitivos y los materiales de barrera, obtener diferentes configuraciones de capa (discontinua o continua con distintos espesores) y distintas orientaciones cristalográficas (en el caso de capas MFI) [2-4].

Se han estudiado las respuestas de sensores con capas zeolíticas de distintas características en mezclas de propano y etanol (Fig. 2).

257

P-078





Fig. 2.- Comparación de respuestas de sensores con y sin zeolita. Condiciones de operación: 350°C, 0% de humedad relativa.

La concentración de etanol se mantiene constante (10 ppm) mientras que la de propano va aumentando progresivamente. La respuesta obtenida con el sensor de referencia (sin modificar) refleja claramente la contribución de las dos especies. Con el sensor modificado con zeolita tipo MFI la sensibilidad al propano decrece. Mientras que la interferencia del propano se elimina por completo con el sensor modificado con zeolita tipo LTA, incluso a concentraciones de propano 200 veces superiores a las de etanol.

En conclusión se podría desarrollar un detector basado en dos sensores: uno sin modificar y otro modificado con una capa de zeolita para detectar etanol (y otras moléculas orgánicas de bajo peso molecular) en presencia de hidrocarburos.

# Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación del Ministerio de Ciencia y Tecnología (MAT2000-0494).

- [1] A. Cirera, A. Cabot, A. Cornet, J. R. Morante, Sensors and Actuators B, 2001, 78, 151.
- [2] S. Mintova, T. Bein , Adv. Mater., 2001, 13, 1880.
- [3] S. Mintova, S. Mo, T. Bein, Chem. Mater., 1998, 10, 4030.
- [4] Z. Wang, Y. Yan, Microporous and Mesoporous Materials, 2001, 48, 229.

# CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE CU Y CO SOBRE ZEOLITA BETA PARA LA REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA DE NO<sub>X</sub> CON C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>

M.N. Debbagh Boutarbouch <sup>a,b</sup>; I. Such Basáñez <sup>a</sup>; J.M. García Cortes <sup>a</sup>; M. Soussi El Begrani <sup>b</sup>; C. Salinas Martínez de Lecea <sup>a</sup>
 <sup>a</sup> Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alicante, ESPAÑA
 <sup>b</sup> Département de Chimie Physique, Faculté des Sciences de Tétouan, Université Abdel Malek Essaâdi. MARRUECOS

## Introducción

La reducción catalítica selectiva de  $NO_x$  con  $C_3H_6$  como vía de eliminación de contaminantes producidos en el escape de los motores Diesel está siendo ampliamente estudiada. La reacción es sensible a la estructura sobre catalizadores de Pt en los que se consiguen mayores actividades sobre partículas de mayor tamaño. Estos catalizadores tienen el inconveniente de presentar una baja selectividad a  $N_2$ . Los catalizadores de metales de transición como Co y Cu presentan menor actividad, sin embargo son más selectivos hacia  $N_2$ . En este trabajo se preparan catalizadores de Co y Cu sobre zeolita beta mediante dos métodos diferentes al objeto de estudiar el efecto del estado del metal y el tamaño de partícula en la actividad catalítica.

# Experimental

Los catalizadores se prepararon por intercambio iónico en fase liquida (Cu-beta y Co-beta) y por impregnación en exceso de disolución (Cu/beta y Co/beta) de zeolita beta, utilizando los precursores Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O y Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O, para obtener un 3% de metal. Las muestras se secaron a 110°C durante 20h. Posteriormente fueron calcinadas utilizando una velocidad de calentamiento de 1°C/min hasta 400°C durante 2h.

La caracterización de los catalizadores se realizó mediante experimentos de ICP, H<sub>2</sub>-RTP, XPS, XRD, TEM. Es importante conocer el estado del metal como catión intercambiado o como partículas de óxido así como el tamaño de partícula de las mismas.

Se realizaron pruebas de actividad catalítica desde 200°C hasta 600°C utilizando un flujo de 80mL/min de una mezcla de gases (1000ppm NO, 1500ppm  $C_3H_6$ , 5%  $O_2$  y balance en He) a través de un lecho de catalizador (0,2g) situado en un reactor de cuarzo. El seguimiento de los reactivos y productos de la reacción se llevó a cabo mediante un cromatógrafo de gases HP5890 series II y un analizador de óxidos de nitrógeno Thermo Environmental Instruments 42H. Los datos de actividad y selectividad se recogieron una vez alcanzado el estado estacionario para cada temperatura.

# **Resultados y Discusión**

La figura 1 muestra los resultados de actividad catalítica para los distintos catalizadores. Se puede ver que los catalizadores de Cu son más activos que los de Co. La conversión de  $NO_x$  puede llegar a ser de un 80% en el catalizador Cu/beta. En todos los casos, la selectividad a  $N_2$  es del 100% a las temperaturas en que la conversión es máxima.



Figura 1. Actividad catalítica

Los catalizadores Cu-beta y Cu/beta tienen un contenido en metal de 3,4% y 3.3%, respectivamente. La caracterización proporciona los siguientes resultados. La RTP-H<sub>2</sub> del Cu/beta muestra un pico a 275°C que parece ser debido a la reducción del CuO. Pero, la cuantificación de este único pico sólo corresponde al 35% del Cu presente en la muestra. Los resultados de XPS de este mismo catalizador muestran un pico a 934eV, y junto a la transición Auger podemos asignarlo a las especies Cu<sup>2+</sup> del CuO. Para el Cu-beta, la RTP-H<sub>2</sub> muestra un pico a 280°C que se atribuye a la reducción de CuO, y otro pico a 410°C que puede asignarse a la reducción de  $Cu^{2+}$  intercambiado a Cu metálico. Los resultados de XPS efectivamente muestran la presencia de 2 especies de Cu<sup>2+</sup> diferentes, el pico a 934eV se asigna a los iones Cu<sup>2+</sup> del CuO, y el pico a más energía de ligadura (936.4eV) se atribuve a los jones  $Cu^{2+}$  intercambiados en la zeolita. Mediante TEM se han observado partículas uniformes de óxido de cobre repartidas sobre la superficie de la zeolita con un diámetro de 2 a 3nm para el Cu-beta, mientras que en el Cu/beta se observa una distribución más heterogénea con partículas pequeñas (1-2nm) y partículas más grandes (4nm). Las diferencias en actividad observadas para estos dos catalizadores podrían deberse a la diferencia en tamaño de partícula del CuO.

Los catalizadores de Co presentan un contenido en metal del 2,3%. Los resultados de RTP-H<sub>2</sub> para el Co/beta muestran una reducción a  $360^{\circ}$ C que puede ser debida al óxido mixto Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, y una ancha banda a partir de 600°C que puede asignarse a la reducción de especies CoO<sub>x</sub>. El catalizador Co-beta no muestra ningún consumo de H<sub>2</sub>, esto nos lleva a pensar que todo el Co presente en el catalizador esta intercambiado y por lo tanto difícilmente reducible. Los resultados de XPS mostraron que en el Co/beta aparecen 2 picos, el primero a 780,8eV con menor intensidad, que se atribuye a los iones Co<sup>3+</sup> provenientes del óxido mixto Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, y el segundo pico a 784eV que se asigna a los iones  $Co^{2+}$  procedentes del  $Co_3O_4$ , del  $CoO_x$  y de los iones  $Co^{2+}$ intercambiados. En el caso del catalizador Co-beta, sólo existe un pico a 784eV típico de la especie  $Co^{2+}$ , lo que apoya la teoría anterior de que solo hay Co intercambiado en este catalizador. Las microfotografías de TEM muestran muchas menos partículas metálicas, sobretodo en el caso de Co-beta. Las partículas de óxido de cobalto que se observan son de tamaño uniforme (entre 2 y 3nm) en los dos catalizadores. Considerando que la actividad catalítica de ambas muestras es muy similar podríamos concluir que en este caso la actividad se debe a la existencia de  $Co^{2+}$  intercambiado.

#### Agradecimientos

Este proyecto ha sido financiado por el MCYT PRQ 2002-01025. M.N.D.B agradece la beca recibida de la AECI.

# ELIMINACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES DEL AMBIENTE INTERIOR DE EDIFICIOS MEDIANTE MEMBRANAS ZEOLÍTICAS

S. Aguado, J. Coronas y J. Santamaría Departamento de Ingeniería Química y T.M.A. Faculta de Ciencias. Universidad de Zaragoza. C/ Pedro Cerbuna, 12. 50.009 Zaragoza.

## Introducción

El término Síndrome del Edificio Enfermo (Sick Building Síndrome, SBS) se usa para describir situaciones en las que los ocupantes del edificio experimentan daños en su salud y efectos en su bienestar, relacionados con el tiempo transcurrido en el edificio, pero no se pueden identificar causas o enfermedades específicas. Los factores de contribución al SBS más importantes son la inadecuada ventilación y las fuentes de contaminantes químicos y biológicos tanto del interior como del exterior ( generalmente, compuestos orgánicos volátiles, COVs). Las soluciones para evitar el SBS son la eliminación de las fuentes de contaminante, el aumento de ventilación y la limpieza del aire. La lista de posibles contaminantes incluye cientos de compuestos, generados por productos de oficina, materiales aislantes, muebles sintéticos, productos de limpieza, madera prensada, humo de tabaco, ...

En este trabajo se demuestra que las membranas zeolíticas son capaces de eliminar COVs de una atmósfera interior como una técnica no destructiva. Se ha estudiado la separación de benceno y n-hexano de una corriente de aire en concentraciones muy bajas (pocas ppm), ya que estos compuestos pueden considerarse como típicos COVs presentes en un ambiente interior. Paralelamente se está desarrollando un sistema para la eliminación destructiva de COVs mediante su oxidación catalítica con ozono en un reactor de membrana zeolítica. La preparación del reactor de membrana zeolítica se efectúa mediante un tratamiento de intercambio iónico para incorporar el metal noble a la estructura zeolítica, siendo las más adecuadas la zeolita ZSM-5 y la zeolita Beta.

## **Parte Experimental**



Las membranas de zeolita MFI se han preparado mediante síntesis in-situ con diferentes composiciones del gel precursor sobre soportes tubulares, dando lugar a membranas de silicalita y ZSM-5. Se han utilizado dos sistemas experimentales

diferentes, un módulo de permeación y una cámara de ambiente controlado donde se han simulado ambientes interiores de edificios. Se estudió el comportamiento de la selectividad y los flujos de permeación variando las condiciones de operación como la concentración de la mezcla, el caudal de barrido, la humedad, la temperatura y el tipo de membrana.

# Resultados

Se han obtenido factores de separación hexano/aire de hasta 400 con un flujo de hexano de permeado de 1.5 g/m<sup>2</sup>·h para concentraciones de alimentación de 90 ppm, reduciéndose estas hasta 2 ppm para separaciones benceno/aire donde se obtienen factores de separación de 20 con flujos de permeación de 0.01 g/m<sup>2</sup>·h.

Estos resultados son el primer paso para la oxidación catalítica, ya que aseguran que la membrana zeolítica pueda adsorber y concentrar los compuestos orgánicos en el lado de la membrana.



- Fanger P.O. (2000). Indoor Air., 10, 68.
- Khan F.y Ghoshal A. (2000). J. Loss Prev. Porc. Ind., 48, 924.
- Coronas J. y Santamaría J. (1999). Sep. Pur. Meth., 28, 127.
- Caro j., Noack M., Kölsch P. y Schäfer R. (2000). Micro. Meso. Mater, 38, 3-24.
- Gervasini A. y Ragaini V. (2000). Catal. Today., 60, 129.
- Neyestanaki A., Lindfors L., Ollonqvist t. y Väyrynen J. (2001). Appl. Catal. A: Gen., 196, 233.
- Camblor M., Corma A., Mifsud A., Pérez-Pariente J. y Valencia S. (1997). Progress in Zeolite and Micro. Mater., 105, 3.
- Serrano D., Van Grieken R., Sánchez P., Sanz R. y Rodríguez L. (2001). Micro. Meso. Mater. 46, 35-46.
- Camblor M., Corma A. y Valencia S. (1998). Micro. Meso. Mater. 25, 59-74

# MICROMEMBRANAS ZEOLÍTICAS

E. Mateo<sup>(1)</sup>, A. Paniagua<sup>(2)</sup>, R. Lahoz<sup>(3)</sup>, G. de la Fuente<sup>(3)</sup>, J. Coronas<sup>(1)</sup> y J. Santamaría<sup>(1)</sup> <sup>(1)</sup> Departamento de Ingeniería Química y T.M.A. Universidad de Zaragoza. <sup>(2)</sup> Departamento de Ciencias de la Tierra. Universidad de Zaragoza. C/ Pedro Cerbuna, 12. 50.009 Zaragoza. <sup>(3)</sup>Laboratorio de Procesado de Materiales por Laser. Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón. CSIC. Universidad de Zaragoza. C/ María de Luna, 3. 50.008 Zaragoza

# Resumen

Durante muchos años las zeolitas han sido muy útiles como intercambiadores catiónicos (se emplean profusamente como ablandadores de agua), tamices moleculares para la separación de moléculas de diferentes formas y tamaños, y como catalizadores en una gran variedad de reacciones, muchas de ellas altamente específicas. Sin embargo, en la actualidad se puede decir que han surgido nuevas aplicaciones de estos materiales, y de otros también microporosos y cristalinos, tales como ALPOs, SAPOs y titanosilicatos, una de las más importantes es la de su utilización como membranas.

La combinación de reacción y separación en una sola etapa de proceso con el fin de mejorar el rendimiento de ciertos procesos químicos ha centrado la atención de numerosos grupos investigadores. Puesto que la separación con membranas permite en principio la permeación selectiva de uno de los componentes de una mezcla, los reactores de membrana pueden ayudar a incrementar la conversión de reacciones limitadas cinéticamente o por el equilibrio mediante la eliminación controlada de la atmósfera de reacción de alguno de los productos (Coronas y Santamaría, 1999). En los últimos años, se han realizado numerosas investigaciones acerca de reactores de membrana inorgánica, aplicados fundamentalmente a deshidrogenaciones catalíticas (Ziaka et. al, 1993), hidrogenaciones (Itoh y Xu, 1993) y reacciones de combustión (Pina, 1998) y reacciones de oxidación parcial (Téllez, 1998, entre otros).

Por otra parte, el concepto de microlaboratorio ("lab-on-a-chip") se está convirtiendo en un término familiar usado para nombrar la miniaturización de análisis químicos, biológicos y bioquímicos (Chow, 2002). Las zeolitas con sus poros uniformes de tamaño nanométrico y sus propiedades de tamizado molecular son el material idóneo para diseñar micromembranas, elementos de necesaria y útil inserción en uno de tales microlaboratorios. La ventaja principal de la micromembranas de zeolitas es reducir defectos intra e intercristalinos debido a que las membranas zeolíticas acumulan defectos durante el tratamiento hidrotermal y fracturas en el proceso de calcinación. Los defectos incrementan en proporción a el área de la membrana, siendo las membranas más grandes más susceptibles a fracturas y defectos. Otra de las ventajas, es la capacidad de controlar muchos parámetros importantes de la síntesis para conseguir una capa de buena calidad en lo que referente a su espesor, morfología, estructura, etc. Algunos autores (Wan et. al, 2001), utilizando las técnicas convencionales de la microelectrónica, han preparado capas de silicalita-1 en microtúneles y microcanales construidos en soportes de sílice.

El objetivo de nuestro trabajo es sintetizar silicalita-1 en el interior de perforaciones cilíndricas, con diámetros en el orden de unos pocos micrómetros,

consiguiendo así micromembranas con un espesor y un área determinados. Para la preparación de estas micromembranas zeolíticas se utilizaron soportes planos de acero no poroso de espesor variable, entre 10 y 75  $\mu$ m. Estos soportes se perforaron con un láser de Nd: YAG (Lambda= 1064 nm.) de tecnología Q-Switch, de modo pulsante, provocando perforaciones aproximadamente cilíndricas, que atraviesan todo el soporte, de áreas entre 7.8·10<sup>-5</sup> y 0.03 mm<sup>2</sup> (diámetros de 20 a 200  $\mu$ m.), tal y como se muestra en la Figura 1].



Figura 1. Soporte de acero con perforaciones circulares de unas 60 µm de diámetro.

Los métodos utilizados para la síntesis de las micromembranas de silicalita-1 fueron dos: el método de síntesis hidrotermal "in situ" y el llamado método de gel seco (DGM, "dry gel meted"). En algunos casos, los soportes se sometieron a diferentes pretratamientos y postratamientos, cuya finalidad es individualizar el crecimiento de la zeolita, como pueden ser siembra con semillas de silicalita de alrededor de 100 nm y posterior pulido, impregnación del acero en un surfactante aniónico. En las Figuras 3 y 4 se muestran sendos cortes trasversales de dos micromembranas de aproximadamente 10 e 50 µm de espesor.





Figura 3. Imagen SEM.

Figura 4. Imagen microscopio óptico (obj. x50 POL).

- Chow, A. (2002). AIChE J., 48, 1590-1595.
- Coronas, J. y Santamaría, J. (1999). Catal. Today, 51, 377-389.
- Itoh, N. y Xu, W.C. (1993). Appl. Catal. A; General, 107, 83-100.
- Pina, M.P. (1988) Tesis Doctoral, Univ. Zaragoza.
- Téllez, C. (1998) Tesis Doctoral, Univ. Zaragoza.
- Wan, Y.S.S.; Chau, J.L.H.; Gavriilidis, A. y Yeung, K. L. (2001). Microporous and Mesoporous Materials, 42, 157-175.
- Ziaka, Z.D.; Minet, R.G. y Tsotsis, T.T. (1993). AIChE J., 39, 526-529.

# SIMULACIÓN DE UN REACTOR DE MEMBRANA CATALÍTICA PARA LA DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE BUTANO

Marisa N. Pedernera, María J. Alfonso, Miguel Menendez, Jesús Santamaria Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza

## Introducción

A diferencia de los Reactores de Membrana Inerte (RMI), en los Reactores de Membrana Catalítica (RMC) la membrana tiene actividad catalítica propia. Con membranas permoselectivas los reactivos suelen alimentarse desde lados opuestos de la membrana, p.ej. para mejorar la selectividad al producto deseado en reacciones serie-paralelo, tales como la oxidación selectiva de hidrocarburos. Esto ha sido demostrado teóricamente [1], y ha sido confirmado experimentalmente [2,3]. Las características físicas de la membrana (espesor de las capas activas e inertes, la contrapermeación, etc) juegan un papel importante en la operación del reactor membrana. Este trabajo presenta un modelo que considera estas características en la simulación de un reactor de membrana catalítica aplicado al proceso de deshidrogenación de butano.

## Modelo Matemático



Las membranas usadas en este trabajo poseen una zona de difusión que contiene MgO y una zona catalítica compuesta por V/MgO. El procedimiento de preparación ha sido descrito por Alfonso y cols.[4]. El modelo matemático asume flujo pistón para los gases a ambos lados de la membrana:

$$z = 0$$
  $F_i^t = F_{i,c}^t$ ,  $v$   $F_i^c = F_{i,c}^c$  (3)

$$\frac{dF_i^i}{dz} = (-N_i)_{r=r_0} A \qquad \frac{dF_i^c}{dz} = -(-N_i)_{r=r_0} A \qquad (2)$$
(lado del tubo) (lado de la carcasa)

Los flujos de permeación a través de la membrana son constantes cuando no se verifica reacción química, caso contrario cambian en la dirección radial:

$$\frac{dN_i}{dr} = 0 \text{ (sin reacción química)} \quad \frac{dN_i}{dr} = r_i \rho_i \text{ (con reacción química)}$$
(4)

El flujo a través de la membrana se obtiene con el modelo de gas polvoriento "Dusty Gas Model" [5] para permeación sin reacción, y a partir del modelo de Fick modificado [6] para los estudios con reacción. Se midieron permeaciones de mezclas binarias y ternarias en ausencia de reacción para determinar los parámetros estructurales de la membrana que dependen de la tortuosidad ( $\tau$ ) y de la porosidad ( $\varepsilon$ ) del material. Se utilizó la cinética de reacción de Tellez et al.[7].

#### Resultados y Discusión

Se ha estudiado el efecto de la distribución de catalizador en membranas catalíticas. Para ello se realizaron simulaciones con alimentaciones separadas de los reactivos y se analizaron dos situaciones: el catalizador distribuido homogéneamente en todo el espesor de la membrana y el catalizador concentrado en una capa fina. La Fig. 2 muestra las curvas selectividad-conversión obtenidas para las membranas simuladas. Como puede verse, para una determinada conversión de

butano la selectividad a productos de deshidrogenación es mayor para la membrana con una capa fina de catalizador, lo cual concuerda con lo observado experimentalmente [5].



Figura 2. Curvas selectividad-conversión. T=500°C, Q=200 ml/min.



Figura 3. Perfiles radiales de las presiones parciales de oxígeno y butano para diferentes posiciones axiales. Membrana homogénea.

#### Nomenclatura

- А area de flujo logarítmica por unidad de longitud
- flujo molar del componente i, kmol/s Fi
- Ni flujo de permeación, kmol/(m<sup>2</sup> hr)
- ri velocidad de reacción intrinseca de i, kmol/(kgcat s) r coordenada radial, m

#### Referencias

- (1) Pedernera, M., Alfonso, M.J., Menéndez M., Santamaría, J, 4th Int.Conf.Cat. in Mem. React., 2000.
- (2) Capannelli, G., Carosini, E., Cavani, F., Monticelli, O. & Trifiro, F., Chem. Eng. Sci., 51, 1817(1996)
- (3) Alfonso, M.J., Menéndez M., Santamaría, J., Catal. Today, 56, 247-52, (2000).
- (4) Alfonso, M.J., Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, 2000
- (5) Mason, E. A., Chem. Eng. Monographs 17, Elsevier, Amsterdam (1983).
- (6) Pedernera, M., Alfonso, M.J., Menéndez M., Santamaría, J, enviado a Chem. Eng. Sci.
- (7) Tellez, C., Menendez M., Santamaria J., J. Catal., 54 (1998).

Los perfiles radiales de butano y oxigeno a diferentes posiciones radiales y axiales para las dos membranas se presentan en las figuras 3 y 4. Como puede verse, en la membrana homogénea la reacción tiene lugar en todo el espesor de la misma de modo que, para las posiciones  $r \le 0.5$ , las presiones parciales de oxigeno son mayores que las observadas en la zona de reacción para la membrana con capa fina. Las menores presiones parciales de oxigeno que se verifican en la zona de reacción de la membrana de capa fina, favorecen las reacciones de oxidación parcial frente a las de oxidación total conduciendo a mayores selectividades a los productos deseados.



Figura 4. Perfiles radiales de las presiones parciales de oxígeno y butano para diferentes posiciones axiales. Membrana con capa fina de catalizador.

- r\* coordenada radial adimensional
- radio interno de la membrana, m ro
- radio externo de la membrana, m  $\mathbf{r}_1$
- fracción molar de i. Уi

- - coordenada axial adimensional Z

M. D. Romero , J. A. Calles, J. M. Gómez, M. A. Ocaña Departamento de Ingeniería Química. Universidad Complutense de Madrid. Ciudad Universitaria, 28040. Madrid, España.

## Introducción

Una gran mayoría de los procesos industriales que se llevan a cabo en la actualidad, utilizan catalizadores homogéneos. La catálisis heterogénea surge de la necesidad de implantar procesos más favorables desde el punto de vista medioambiental, así como de la posibilidad de utilizar catalizadores fáciles de separar del medio de reacción y por ello reutilizables. Sin embargo la catálisis heterogénea básica está poco desarrollada. En la actualidad se están llevando a cabo un gran número de investigaciones, con el fin de obtener nuevos materiales que actúen como catalizadores básicos en procesos de química fina.

En el presente trabajo se han sintetizado materiales tipo hidrotalcita de diferente relación Mg / Al, habiéndose estudiado el efecto de la composición así como de los tratamientos térmicos post-síntesis, tanto en las propiedades físicas, como en la aplicación en catálisis básica de los sólidos obtenidos.

#### Procedimiento experimental

#### Síntesis de catalizadores

La síntesis de las hidrotalcitas se basa en la coprecipitación en medio básico, de los cationes que constituyen esos materiales, a partir de dos disoluciones: la primera de ellas, es una disolución acuosa que contiene las fuentes de los cationes interlaminares en forma de nitratos (disolución A), con la relación Mg / Al deseada, mientras que, la segunda disolución, es la que aporta el pH básico y los carbonatos de la estructura interlaminar en la hidrotalcita. Se mantiene la mezcla resultante a 70 °C durante 18 h con agitación vigorosa y el precipitado obtenido se filtra, se lava con agua y se seca durante una noche a 110 °C (1). Posteriormente el sólido se somete a tratamientos térmicos transformándose en un óxido mixto de Mg y Al.

#### Ensayo catalítico

Se utiliza como ensayo catalítico la descomposición de isopropanol, que permite determinar la acidez y basicidad relativa de los materiales, siendo el rendimiento de acetona el que evalúa el comportamiento básico del catalizador. En el caso de las hidrotalcitas, la selectividad hacia la acetona depende de múltiples factores como son la relación molar Mg/Al, el método de preparación y la temperatura de calcinación.




Las condiciones experimentales del ensayo catalítico son:

| Reactor de lecho fijo              |
|------------------------------------|
| Atmósfera inerte (N <sub>2</sub> ) |
| Temperatura = 350 °C               |
| Presión atmosférica                |

 $\begin{array}{l} \text{Tiempo de reacción} = 3 \text{ horas} \\ N_2 \ / \ isopropanol = 1,9 \\ \text{F} \ / \ W = 0.087 \ mol_{isopropanol} \cdot \left(g_{catalizador}\right)^{-1} \cdot h^{-1} \\ \text{Masa catalizador} = 0.3 \ g \end{array}$ 

### Resultados y Discusión de resultados

Se sintetizaron materiales tipo hidrotalcita, de relación Mg/Al =1, 2 y 3, denominados HT-1, HT-2 y HT-3 respectivamente. Todos los sólidos obtenidos presentan la estructura de hidrotalcita. Cuando la síntesis se lleva a cabo con otras relaciones molares se obtienen impurezas de Mg(OH)<sub>2</sub> y Al(OH)<sub>3</sub>. Al comparar los difractogramas de los sólidos sintetizados en el laboratorio con el de una hidrotalcita comercial suministrada por la empresa Süed-Chemie (hsa696) se observa que los materiales presentan los picos característicos de la hidrotalcita (Figura 2).

En cuanto a la actividad catalítica de estos materiales, el de mayor selectividad a acetona es el material HT-3, por lo que se puede afirmar que es el catalizador que presenta mejores propiedades básicas incluso superiores a las de un óxido básico típico como es el MgO (Figura 3). El aumento de centros  $Mg^{2+}$  supone un incremento en el número de centros básicos, asociados a los oxígenos.



La calcinación de los materiales sintetizados es una etapa indispensable para la estabilización de los mismos. Por ello se estudió la influencia de la temperatura de calcinación sobre la actividad catalítica de los sólidos en la deshidrogenación de isopropanol. Se observó que al aumentar la temperatura de calcinación el rendimiento de acetona aumentaba considerablemente.

Los materiales obtenidos han demostrado poseer buena actividad catalítica en la epoxidación de olefinas, confirmándose en dicha reacción el efecto de la temperatura de calcinación.

- (1) K. Yamaguchi, K. Ebitani, K. Kaneda. J. Org. Chem. 1999, 64, 2966-2968.
- (2) A. L. McKenzie, C. T. Fishel, R. J. Davis. Journal of Catalysis, 1992, 138, 547-561.

## J.M. Campelo,<sup>\*</sup> R.M. León, D. Luna, J.M. Marinas y A.A. Romero. Dpto. Química Orgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Campus Universitario de Rabanales, Edificio Marie Curie (C-3) 14014 Córdoba, España.

La alquilación de la anilina es una reacción industrial importante, en tanto en cuanto las alquilanilinas constituyen la materia prima básica para la síntesis de otros productos químicos orgánicos, así como de intermedios o aditivos químicos en la fabricación de tintes, gomas sintéticas, explosivos, herbicidas y productos farmacéuticos. Recientemente, se ha publicado una revisión de los progresos en la aplicación de catalizadores sólidos en la alquilación de la anilina (1).

En esta comunicación se describe la síntesis y caracterización de aluminosilicatos MCM-41 con relaciones Si/Al = 10-40, siguiendo un primer método de síntesis, a temperatura ambiente, análogo al descrito por Grün y col. (2) y un segundo procedimiento de síntesis combinado no hidrotérmico  $\rightarrow$  hidrotérmico (3). Asimismo, se ha estudiado el proceso de N-metilación de la anilina sobre estos catalizadores Al-MCM-41, relacionándose los resultados de actividad y selectividad de la reacción con la acidez superficial de estos sólidos.

La síntesis de los materiales Al-MCM-41 (Si/Al = 10-40) se ha llevado a cabo utilizando TEOS e isopropóxido de aluminio como fuentes de silicio y aluminio, respectivamente, nombrándose como Al- seguido de la relación Si/Al, y a continuación, separado por guiones, las letras A o AH, para indicarnos el procedimiento de síntesis a temperatura ambiente o combinado (no hidrotérmico  $\rightarrow$  hidrotérmico) utilizado, respectivamente. Como agente conformante se ha utilizado el CTAMBr.

La caracterización estructural se ha realizado mediante las técnicas de Difracción de Rayos-X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microanálisis de Energía Dispersiva de Rayos-X (EDX), Espectroscopia Infrarroja de Reflexión Difusa (DRIFT) y Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN). Las propiedades texturales se han determinado a partir de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno (Tabla 1). La acidez superficial se ha determinado por quimisorción de piridina (PY) a 573 K (Tabla 1), utilizando una técnica cromatográfica de pulsos y posterior desorción térmica programada (323-973 K).

| Material | d <sub>100</sub> | $a_o^a$ | $\mathbf{A}_{\text{BET}}$ | $D_{BJH}$           | $V^{b}_{BJH}$ | EDX   | PY     |
|----------|------------------|---------|---------------------------|---------------------|---------------|-------|--------|
| Wateria  | (Å)              | (Å)     | $(m^2 g^{-1})$            | (Å)                 | $(mL g^{-1})$ | Si/Al | µmol/g |
| Al-40-A  | 33,3             | 38,5    | 1205                      | 21 (9) <sup>c</sup> | 0,77          | 53,4  | 73     |
| Al-30-A  | 33,2             | 38,3    | 1170                      | 21 (7)              | 0,82          | 38,7  | 84     |
| Al-20-A  | 32,7             | 37,8    | 1090                      | 21 (8)              | 0,78          | 24,8  | 170    |
| Al-10-A  | 33,2             | 38,3    | 925                       | 21 (7)              | 0,90          | 11,5  | 154    |
| Al-40-AH | 35,8             | 41,3    | 1074                      | 23 (5)              | 0,86          | 73,8  | 100    |
| Al-30-AH | 36,2             | 41,8    | 1047                      | 23 (3)              | 0,91          | 52,8  | 116    |
| Al-20-AH | 35,9             | 41,5    | 1058                      | 23 (4)              | 0,95          | 26,6  | 175    |
| Al-10-AH | 38,2             | 44,1    | 817                       | 23 (5)              | 0,68          | 9,0   | 193    |

**Tabla 1.** Espaciados  $d_{100}$ , parámetros de la celda unidad, propiedades texturales, composición elemental (EDX) y acidez superficial frente a (573 K) de los materiales Al-MCM-41.

<sup>a</sup> calculado como  $a_0 = d_{100}/\sqrt{3}$ , <sup>b</sup> volumen acumulado de mesoporos, <sup>c</sup> el valor numérico entre paréntesis corresponde al ancho de la curva PSD en la semialtura, expresado en Å

| La alquilación de la anilina con metanol se ha llevado a cabo en un reactor de flujo               |
|--|
| continuo (573 K, WHSV = 14,8). En la Tabla 2 se resumen los datos de actividad y selectividad. A   |
| partir de los datos recogidos en las Tablas 1 y 2, podemos concluir que un incremento en el        |
| contenido en aluminio de los catalizadores, produce un incremento tanto en la acidez superficial   |
| como en la conversión total de la anilina. Sin embargo, la relación entre acidez superficial y     |
| actividad catalítica no es estrictamente lineal. En todos los casos se obtienen selectividades del |
| 100%, aproximadamente, al proceso de N-metilación. No obstante, a tiempos de reacción cortos       |
| (<2h) aparecen N,N-dimetiltoluidinas, aunque con selectividades inferiores al 2% molar.            |

| alquitación de |                 |                     |                  | catanzaut                  | ICS AFWIC           | JIVI- <b>TI</b> . |                            |                     |                  |  |
|----------------|-----------------|---------------------|------------------|----------------------------|---------------------|-------------------|----------------------------|---------------------|------------------|--|
| Catalizador -  |                 | 4 h                 |                  |                            | 8 h                 |                   |                            | 12 h                |                  |  |
| Catalizadoi    | X <sub>AN</sub> | k x 10 <sup>6</sup> | S <sub>NMA</sub> | $\mathbf{X}_{\mathrm{AN}}$ | k x 10 <sup>6</sup> | S <sub>NMA</sub>  | $\mathbf{X}_{\mathrm{AN}}$ | k x 10 <sup>6</sup> | S <sub>NMA</sub> |  |
| Al-40-A        | 11,2            | 5,2                 | 87               | 10,3                       | 4,8                 | 88                | -                          | -                   | -                |  |
| Al-30-A        | 21,2            | 10,4                | 79               | 19,0                       | 9,2                 | 81                | 18,6                       | 9,0                 | 82               |  |
| Al-20-A        | 27,9            | 14,3                | 73               | 24,3                       | 12,1                | 77                | -                          | -                   | -                |  |
| Al-10-A        | 25,5            | 12,9                | 74               | 22,3                       | 11,0                | 77                | 21,5                       | 10,6                | 78               |  |
| Al-40-AH       | 16,4            | 7,8                 | 74               | 15,8                       | 6,2                 | 77                | 14,4                       | 6,8                 | 76               |  |
| Al-30-AH       | 17,4            | 8,4                 | 73               | 16,3                       | 7,8                 | 75                | 15,7                       | 7,5                 | 76               |  |
| Al-20-AH       | 25,5            | 12,9                | 71               | 22,7                       | 11,2                | 73                | -                          | -                   | -                |  |
| A1-10-AH       | 30 6            | 16.0                | 70               | 27.5                       | 14 1                | 73                | 26.6                       | 13.5                | 75               |  |

**Tabla 2.** Conversiones de la anilina ( $X_T$ , % molar), constantes de velocidad de reacción (k, mol g<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) y selectividades a productos ( $S_i$ , % molar), a diferentes tiempos de reacción, en la alquilación de la anilina con metanol con catalizadores Al-MCM-41.<sup>a</sup>

<sup>a</sup> T=573 K; F=1,33 x  $10^{-6}$  mol s<sup>-1</sup>; WHSV= 14,8 h<sup>-1</sup>; 2 M de anilina en metanol

Previamente a la reactivación de los aluminosilicatos desactivados, se han llevado a cabo una serie de experimentos para establecer la evolución, con la temperatura, de las especies adsorbidas sobre los mismos. Así, las curvas TG, DTG y ATD obtenidas del análisis térmico (323-1173 K, 10 K min<sup>-1</sup>) de los materiales desactivados parcialmente, ponen de manifiesto que el proceso de desorción y/o descomposición de las especies orgánicas adsorbidas y/o depositadas sobre los catalizadores puede dividirse en diferentes etapas. Estos resultados se han confirmado empleado las técnicas DRIFT, y de desorción a temperatura programada-espectrometría de masas.

Además, se ha llevado a cabo la reactivación térmica a 823 K de los aluminosilicatos MCM-41 (después de 12 h de reacción). Los resultados obtenidos pone de manifiesto que la reactivación depende, en gran medida, de la atmósfera inerte (N<sub>2</sub>), reductora (H<sub>2</sub>) u oxidante (O<sub>2</sub>), y de la velocidad del flujo de gas durante el proceso de reactivación. Así, el tratamiento en atmósfera inerte o reductora no mejora las actividades catalítica, mientras que el tratamiento oxidativo supone la recuperación hasta un 80%, aproximadamente, de la actividad de los materiales Al-MCM-41. No obstante, no se han realizado estudios de reactivación térmica adicionales ya que la estructura de los aluminosilicatos Al-MCM-41 se deteriora con el agua generada en la reacción (resultados DRX) y, así, en la re-utilización del catalizador, éste debiera describirse como un aluminosilicato amorfo.

## Bibliografía

- 1. S. Narayanan y K. Deshpande, Appl. Catal. A, <u>199</u>, 1 (2000).
- 2. M. Grün, K.K. Unger, A. Matsumoto y K. Tsutsumi, Microporous Mesoporous Mater., 27, 207 (1999).
- 3. J.M. Campelo, R.M. León, D. Luna, J.M. Marinas y A.A. Romero, Stud. Surf. Sci. Catal. 142, 1299 (2002).

Subvencionado por la Dirección General de Investigación (Proyecto BQU2001-2605), Ministerio de Ciencia y Tecnología, fondos FEDER y Consejería de Educación y Ciencia (Junta de Andalucía).

### CATALIZADORES HETEROGÉNEOS NANOPOROSOS PARA LA EPOXIDACIÓN DE OLEFINAS CON HIDROPERÓXIDOS ORGÁNICOS

<u>L. Barrio</u>, J. M. Campos Martín, J. L. G. Fierro Inst. de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/Marie Curie s/n, Cantoblanco, 28049 Madrid

### Introducción

Los epóxidos presentan una gran importancia como producto intermedio en la preparación de una gran variedad de productos químicos, desde compuestos petroquímicos de gran volumen de producción hasta la obtención de compuestos de gran valor añadido (química fina). Actualmente, uno de los métodos con mayor implantación en la industria para la obtención del epóxido es hacer reaccionar en fase líquida un hidroperóxido orgánico con el correspondiente alqueno, en presencia de un catalizador. El centro activo de estos catalizadores son metales de transición en un alto estado de oxidación y que poseen acidez del tipo Lewis como Mo(VI), Ti(IV), V(V), W(VI)...<sup>1</sup>. Aunque en la actualidad existen diferentes procesos que emplean catalizadores solubles en el medio de reacción, el uso de sistemas homogéneos presenta dificultades a la hora de recuperar el catalizador, con el consiguiente problema medio ambiental. Por esta razón, los mayores esfuerzos se han centrado en catalizadores heterogéneos. Existe una familia de catalizadores basados en Ti(IV) soportado en sílice<sup>2</sup>, en los que el centro activo del catalizador es Ti(IV) aislado en un entorno tetraédrico<sup>2</sup>. El objetivo principal de este trabajo es el estudio de la preparación de catalizadores de titanio sobre diferentes soportes de sílice y, mediante una detallada caracterización, correlacionar la estructura del catalizador con su actividad catalítica.

### Métodos Experimentales

## Preparación de catalizadores

Se han obtenido diferentes soportes de sílice con estructura nanoporosa  $(SN)^3$ , y dos soportes híbridos de organo-sílice nanoporosos  $(OSN)^4$ . El método de preparación fue el siguiente: El director de estructura (Brij76 o Brij 56) se ha diluido en medio ácido (HCl), una vez que esta mezcla fue homogénea, se añadió el precursor de silicio (trietoxisilano o bis-(trietoxisilil)-etano). Se agitó durante 20 h a temperatura ambiente o 90° C, se lavó y se filtró. El soporte de sílice pura se calcinó a 500° C, mientras que, los OSN se extrajeron en etanol acidificado en vez de calcinar. Como soporte de referencia se ha usado una sílice comercial (Grace Davison XPO 24088, Sup<sub>BET</sub>: 214 m<sup>2</sup>/g; V<sub>poro</sub>: 1,4 cm<sup>3</sup>/g).

Para la incorporación de titanio se empleó el  $Cp_2TiCl_2^5$ . A una suspensión de soporte en cloroformo se le añade el titanoceno disuelto en cloroformo (2 % en peso de Ti para el soporte de sílice y 6 % para las sílices nanoporosas). La suspensión se agitó durante 30 min, se añadio trietilamina en relación molar 6:1 con el Ti, manteniendo la agitación durante 2 h.

### Caracterización

Los catalizadores y soportes se caracterizaron mediante isotermas de adsorción de nitrógeno a -196° C, termogravimetría, difracción de rayos X, análisis químico (ICP-AES), FTIR de pastillas autosoportadas, espectrocopia UV-Vis, cálculos DFT y espectroscopia fotoeléctrica de rayos X.

### Actividad Catalítica

La reacción de epoxidación del 1-octeno con hidroperóxido de etilbenceno (EBHP) se llevó a cabo en un matraz al que se acopla un refrigerante y un agitador magnético. 45 g de 1-octeno (0.4 moles) se mezclan con 33 g de EBHP al 33% en etilbenceno (suministrado por Repsol-YPF), se calentaron a 100° C y se añadieron 2 g de catalizador. El tiempo de reacción es de dos horas. La concentración de EBHP se midió por valoración yodométrica estándar y el resto de componentes se

analizaron por GC. Previamente al análisis por CG, el EBHP se descompuso selectivamente a 1-feniletanol con trifenilfosfina.

### **Resultados y Discusión**

Las isotermas de adsorción de nitrógeno y la presencia de un pico de difracción de rayos X a



**Figura 1:** FTIR de Ti/SiO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas

bajos ángulos confirman que se ha obtenido unos soportes nanoestructurados (SN y OSN). La introducción de los grupos etilo en la sílice produjo un aumento muy notable de la superficie específica y del volumen de poro. El análisis termogravimétrico en aire de los soporte OSN muestra una fuerte pérdida de masa a temperatura próxima a los 300° C. Este efecto puede ser debido a la eliminación de los grupos orgánicos de la estructura. Los resultados de espectroscopia fotoeléctrica de rayos X indican que los grupos ciclopentadienilo permanecen coordinados al Ti después de su incorporación al soporte.

Los métodos de activación de los catalizadores de titanio pasan por un proceso de calcinación<sup>2,5</sup>.

Sin embargo, la calcinación conlleva la eliminación de los grupos etilo de los soportes OSN. Por esta razón, se estudió la descomposición controlada de los precursores de titanio mediante FTIR del catalizador desgasificando a diferentes temperaturas. Se pudo apreciar que los grupos ciclopentadienilos, procedentes del titanoceno, se pierden antes de los 200° C (Figura1).

Los resultados de actividad catalítica muestran que los catalizadores sin tratamiento no dieron lugar a conversión de EBHP, sin embargo, se apreció un aumento de la actividad catalítica después de tratar los sólidos a 200° C, especialmente si se realiza en atmósfera inerte (He).

## Agradecimientos

Se agradece la financiación de este trabajo por parte de Repsol-YPF. LB también quiere agradecer la financiación al fondo social europeo (programa I3P-BPG2002).

- <sup>1</sup> R. A. Sheldon, J. K. Kochi, en " Metal-catalyzed Oxidations of Organic Compounds". Academic: New York, 1981
- <sup>2</sup> R. A. Sheldon, M. Walau, I. C. W. Arends, U. Shuchardt, Acc. Chem. Res. 1998, 31, 485.
- <sup>3</sup> Zhao, D.; Huo, Q.; Fen, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 6024.
- <sup>4</sup> Burleig, M. C.; Markowitz, M. A.; Spectro, M. S., Gaber, B.P. J. Phys, Chem. B 2002, 106, 9712.
- <sup>5</sup> Mashmeyer, T.; Rey, F.; Snakar, G.; Thomas, J. M. Nature 1995, 378, 159.

## SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN TEXTURAL Y ESTRUCTURAL DE MATERIALES MESOPOROSOS B-MCM-41 Y B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si-MCM-41

J. M. Campelo, T. D. Conesa, <sup>\*</sup> D. Luna, J. M. Marinas y A. A. Romero. Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Campus Universitario de Rabanales, Edificio Marie Curie (C3), E-14014, España.

El desarrollo de materiales mesoporosos con distribuciones de tamaño de poro muy uniforme, incorporando diferentes átomos metálicos en su estructura, ha expandido enormemente la aplicación de estos tamices moleculares mesoporosos en el campo de la catálisis. No obstante, el número de publicaciones que versan sobre borosilicatos mesoporosos es bastante limitado. Recientemente, se ha publicado la síntesis y caracterización de materiales B-MCM-41 (1) y B-MCM-48 (2), sin embargo, no se describe la actividad catalítica de estos sólidos. La sustitución isomorfa de boro trivalente está acompañada por la formación de centros ácidos de Brönsted, lo que es importante para su aplicación en catálisis ácida (2)

En este trabajo se describe la preparación y caracterización de materiales mesoporosos MCM-41 conteniendo boro. Además, se han estudiado sus propiedades catalíticas ácido-básicas utilizando la reacción test de conversión del 2-metil-3-butín-2-ol (3).

Los borosilicatos MCM-41, con relaciones atómicas en el intervalo Si/B=10-40 (X), se han sintetizado utilizando TEOS y H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> como fuentes de silicio y boro, respectivamente, y CTMABr como agente director de la estructura. Se han llevado a cabo dos procedimientos de síntesis: a) Síntesis directa (muestras B-X). Consta de una etapa no hidrotérmica similar a la síntesis descrita por Grün y col. (4), seguida de una segunda etapa en la cual se reduce, mediante tratamiento térmico, el volumen del gel de síntesis hasta aproximadamente 3/4 del inicial. Posteriormente, todos sólidos son calcinados a 550°C durante 3 h. b) Impregnación capilar (muestras B-I-X). Se utiliza como soporte un material Si-MCM-41 obtenido siguiendo el procedimiento a). El silicato mesoporoso es sometido a un proceso de impregnación hasta humedad incipiente utilizando una disolución metanólica de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, durante 1 h. Seguidamente, se elimina el metanol dejándolo evaporar a temperatura ambiente. Finalmente, los materiales así obtenidos son calcinados a 550°C durante 3 h.

La caracterización estructural se ha realizado mediante las técnicas de Análisis Termogravimétrico (ATG), Análisis Térmico Diferencial (ATD), Difracción de Rayos-X (DRX), Espectroscopia Infrarroja de Reflexión Difusa (DRIFT) y Microscopía de Barrido (SEM). La propiedades texturales se han determinado utilizando las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, a 77 K.

En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos en la caracterización estructural y textural de todos los borosilicatos MCM-41 sintetizados, junto con los datos correspondientes al silicato utilizado como soporte (Si-MCM-41) y los de éste tratado con metanol (Si-I). Además, se incluye el análisis químico elemental de las muestras realizado en Service Central D'analyse (Vernaison, Francia). Así, en los catalizadores B-X se observa un decrecimiento en la S<sub>BET</sub> con un mayor contenido en B, permaneciendo constate tanto  $a_0 (\cong 43 \text{ Å}) \mod D_{BJH} (\cong 23 \text{ Å}) y$ , consecuentemente,  $\varepsilon (\cong 20 \text{ Å})$ . Por contra, los materiales B-I-X muestran valores de  $a_0$ , S<sub>BET</sub>, D<sub>BJH</sub> y V<sub>BJH</sub> similares a los obtenidos para la muestra Si-I, lo que nos indica que el H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> no es el responsable de los cambios estructurales y texturales de estos sólidos con respecto al soporte Si-MCM-41 (Tabla 1).

| Catalizadan | d <sub>100</sub> | $a_0^a$ | D <sub>BJH</sub> | $V_{BJH}$       | A <sub>BET</sub> | $\epsilon^{\rm b}$ | Si/B      |
|-------------|------------------|---------|------------------|-----------------|------------------|--------------------|-----------|
| Catalizador | (Å)              | (Å)     | (Å)              | $(cm^3 g^{-1})$ | $(m^2 g^{-1})$   | (Å)                | (% molar) |
| B-40        | 37,5             | 43,3    | 23               | 0,68            | 942              | 20,4               | 57        |
| B-30        | 37,3             | 43,1    | 23               | 0,67            | 914              | 20,2               | 42        |
| B-20        | 38,4             | 44,3    | 23               | 0,62            | 830              | 21,1               | 28        |
| B-10        | 37,2             | 42,9    | 23               | 0,60            | 817              | 19,5               | 16        |
| Si-MCM-41   | 36,2             | 41,8    | 21               | 0,60            | 892              | 21,1               | -         |
| Si-I        | 34,5             | 39,8    | 19               | 0,51            | 896              | 20,4               | -         |
| B-I-40      | 34,4             | 39,7    | 20               | 0,55            | 889              | 19,9               | 48        |
| B-I-30      | 35,3             | 40,8    | 20               | 0,53            | 871              | 21,0               | 36        |
| B-I-20      | 34,2             | 39,5    | 20               | 0,55            | 883              | 19,6               | 27        |
| B-I-10      | 35,4             | 40,9    | 20               | 0,55            | 869              | 20,9               | 13        |

**Tabla 1**. Espaciados  $d_{100}$ , parámetros de la celda unidad, propiedades texturales y análisis químico elemental de los borosilicatos MCM-41.

<sup>a</sup> Calculado como  $a_0 = 2 d_{100} / \sqrt{3}$ .<sup>b</sup> Calculado como  $\varepsilon = a_0 - D_{BJH}$ 

Los espectros DRIFT de los materiales B-X y B-I-X son similares (Figura 1). En ningún caso, se observa la banda característica de los grupos B-OH a 3689 cm<sup>-1</sup>. Sin embargo, en la de vibraciones región de esqueleto  $(2500-400 \text{ cm}^{-1})$ muestran las bandas características de grupo BO3 trigonal en el intervalo de número de onda de 1500-1200 cm<sup>-1</sup> y de grupo BO<sub>4</sub> en el intervalo de número de onda de 1100-900 cm<sup>-1</sup> (5). Estas bandas incrementan su intensidad con el contenido en boro.



Figura 1. Espectros DRIFT de las muestras (a) B-40 y (b) B-10.

# Bibliografía

- 1. U. Oberhagemann, M. Jeschke y H. Papp, Microporous Mesoporous Mater., 33, 165 (1999).
- 2. Z.Y. Yuan, Q. Luo, J.K. Liu, T.H. Chen, J.Z. Wang y H.X. Li. 42, 289 (2001).
- 3. H. Lauron-Pernot, F. Luck y J. M. Popa, Appl. Catal., <u>78</u>, 213 (1991).
- 4. M. Grün, K. K. Unger, A. Matsumoto y K. Tsutsumi, Microporous Mesoporous Mater., 27, 207 (1999).
- F. M. Bautista, J. M. Campelo, A. García, D. Luna, J. M. Marinas, M. C. Moreno, A. A. Romero, J. A. Navio y M. Macias, J. Catal., <u>173</u>, 333 (1998).

Subvencionado por la Dirección General de Investigación (Proyecto BQU2001-2605), Ministerio de Ciencia y Tecnología, fondos FEDER y Consejería de Educación y Ciencia (Junta de Andalucía).

# DESACTIVACION Y REGENERACION DE CATALIZADORES DE Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> EN LA REACCION DE HIDRODECLORACION DE CCl<sub>4</sub>

T.F. Garetto<sup>1</sup>, A. Borgna<sup>1</sup> y A. Monzón<sup>2</sup>

 <sup>1</sup> Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica INCAPE. Santiago del Estero 2654 (3000) Santa Fe Argentina. tgaretto@fiqus.unl.edu.ar
 <sup>2</sup> Depto de Ingeniería Química y T.M.A. Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza. España. amonzon@posta.unizar.es

## Introducción

Los compuestos orgánicos clorados son muy perjudiciales para el medio ambiente, y entre ellos especialmente el tetracloruro de carbono (TCC), cuyo uso y venta han sido fuertemente restringido desde 1996, de acuerdo al Protocolo de Montreal. Por otra parte, estos compuestos son uno de los contaminantes mas ampliamente extendidos en las aguas residuales y suelos contaminados. Existen varios métodos para la eliminación de compuestos clorados: a) Incineración térmica a altas temperatura (900 °C), b) Combustión catalítica con metales nobles (500 °C) y c) Hidrodecloración catalítica (HDCl) a bajas temperaturas (200°C). La hidrodecloración posee la ventaja adicional de permitir la recuperación y el eventual reciclado del hidrocarburo no-clorado. y subproductos tales como CH<sub>4</sub>, oligómeros y HCl. En trabajos previos [1] se ha encontrado que los catalizadores de Pt soportados en MgO sufren una fuerte desactivación por la formación de coque resultó ser marcadamente mas bajo en el caso de utilizar catalizadores de Pt soportados en alúmina. El objetivo de este trabajo es estudiar la desactivación y la regeneración del catalizador de  $Pt/Al_2O_3$  durante la reacción hidrodecloración de tetracloruro de carbono.

# Experimental

Se han utilizado catalizadores de Pt soportados en una  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial (Cynamid- CK-300). Los catalizadores fueron preparados por impregnación a humedad incipiente, Se prepararon dos series de catalizadores: una con cloro en el soporte, PC, (0,46 %Pt, 0,95 %Cl y Dispersión = 40%), y la otra sin cloro en el soporte, PSC, (0,40 %Pt, Dispersión = 46 %). Las experiencias de actividad catalítica se llevaron a cabo a presión atmosférica en un reactor de lecho fijo. Durante la reacción de hidrodecloración de CCl<sub>4</sub> se alimentó una corriente de CCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> con una relación molar de 1:20. El avance de la reacción se siguió mediante cromatografía gaseosa en línea. Durante la reacción, el catalizador es fuertemente desactivado. Luego de cada experiencia de actividad catalítica, el catalizador es regenerado haciendo pasar durante 1 hora en un flujo de H<sub>2</sub> de (60 ml/min) a 200 °C.

## **Resultados y Discusión**

En la figura 1 se muestra la evolución de la conversión del  $CCl_4$  a lo largo del tiempo para el catalizador PC. Resultados similares se obtuvieron con el catalizador PSC. En ambos casos se obtiene una alta conversión inicial (50-70%) que cae hasta alcanzar valores cercanos al 5-10% al final de la experiencia (catalizador fresco).

Tras la etapa de regeneración con  $H_2$  a 200 °C, se recupera totalmente la actividad inicial del catalizador, la cual disminuye nuevamente hasta un valor residual. Sin embargo, esta conversión residual es mayor que la mostrada por el catalizador fresco. Tras una segunda etapa de regeneración se observa el mismo efecto, es decir se recupera la actividad inicial, pero el grado de desactivación residual es menor, más aún, la conversión residual se incrementa con los sucesivos ciclos de desactivación-regeneración.

Este comportamiento es observado en ambos catalizadores. Los datos de conversión tiempo fueron ajustados con un modelo de desactivación con actividad residual (DMRA) [2] considerando



Figura 1. Influencia de la regeneración en la cinética de desactivación. Catalizador PC

el orden cinético de desactivación, d, igual a 1, obteniéndose los parámetros cinéticos los cuales dependen de las condiciones de trabajo. Los resultados del ajuste muestran que la constante de desactivación disminuye con el número de regeneraciones, mientras que la conversión inicial se ve poco afectada, en tanto que la actividad residual aumenta con el número de regeneraciones. Por lo tanto, el proceso de regeneración tiene un doble efecto sobre el catalizador ya que permite recuperar la actividad inicial del mismo y además se desactiva mas lentamente. En definitiva, luego de la etapa de regeneración el catalizador es mas estable. Durante la reacción, probablemente se forman especies precursoras de coque que no solo se forman sobre el metal sino que también podrían quedar adsorbidas en el soporte. Estas especies pueden ser eliminadas mediante la regeneración con  $H_2$  a una temperatura mayor que la de reacción, recuperándose así los centros activos para la reacción. Esto explicaría la recuperación de la conversión inicial tras la etapa de regeneración. Sin embargo el procedimiento de regeneración no explicaría la menor desactivación observada tras el mismo. Este aumento de la actividad residual puede explicarse considerando que durante la etapa de reacción el catalizador sufre un proceso de redispersión de la superficie metálica. Este fenómeno ha sido observado por otros autores [3] en catalizadores metálicos soportados en la hidrogenólisis de  $CCl_2F_2$ . En consecuencia, durante la reacción se producen simultáneamente dos efectos opuestos: la formación de depósitos carbonosos que conducirían a una disminución de la actividad catalítica y la redispersión del metal que posteriormente se manifiesta en un aumento en la actividad residual. Esto explicaría la mayor estabilidad del catalizador observada luego de la regeneración. Este fenómeno también se ha observado en el catalizador PSC.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Nacional del Litoral por el apoyo económico recibido en el marco del Programa CAI+D 2000.

- [1] J.Badano, A.Borgna y T.Garetto , XVIII Simposio Iberoamericano de Catalisis, 2002.
- [2] A. Borgna, T.F. Garetto, A. Monzón and C.R. Apesteguía, J. Catal., 146, 69 (1994).
- [3] A.Wiersma, E.van de Sandt, M.Hollander, H. van Bekkum, M.Makkee and J.A.Moulijn. J. Catal. 177, 29 (1998).

R. van Grieken, R. A. García, J. Iglesias, V. Morales, A. Cerezo Grupo de Ingeniería Química y Ambiental. Departamento de Tecnología Química, Ambiental y de los Materiales. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología. Universidad Rey Juan Carlos. C/ Tulipán, s/n. 28933. Móstoles, Madrid.

## Introducción

La funcionalización orgánica superficial de los materiales mesoestructurados MCM-41<sup>[1]</sup> y SBA-15<sup>[2]</sup> constituye una forma eficaz de obtener sólidos porosos estructurados con propiedades fisico-químicas superficiales específicas, las cuales pueden ser aprovechadas en numerosas aplicaciones. Las funcionalidades orgánicas incorporadas en estos materiales son muy diversas y varían desde grupos metilo hasta complejos azoicos<sup>[3]</sup>. Varios tipos de estrategias pueden ser empleadas para la síntesis de estos materiales híbridos orgánicos-inorgánicos, siendo el anclaje post-síntesis<sup>[4]</sup> y los métodos de síntesis directa<sup>[5]</sup> las alternativas más empleadas. En el primero de los métodos, los grupos orgánicos se anclan fundamentalmente en la superficie externa de los materiales mesoporosos<sup>[6]</sup>, por lo que mediante ésta técnica se obtienen materiales menos homogéneos. Por el contrario, los procedimientos de síntesis directa llevan a la obtención de materiales más uniformes en cuanto a distribución del grupo orgánico.

Entre los grupos orgánicos de funcionalización más empleados destacan las olefinas, debido a su alta versatilidad, ya que pueden ser facilmente modificadas mediante reacciones de bromación, alcoholisis y epoxidación<sup>[7]</sup>. Esta alta reactividad del doble enlace C=C puede permitir la formación de ligandos de anclaje selectivo de metales de transición, tales como el Titanio, que pueden actuar como fase activa de catalizadores de oxidación. Como paso previo para dicha aplicación, en el presente trabajo se describe el estudio de funcionalización de materiales mesoestructurados con grupos alilo, incluyendo la influencia de las variables de síntesis sobre las propiedades texturales y estructurales del material final.

## Materiales y Técnicas Experimentales

Los materiales siliceos tipo MCM-41 y SBA-15 han sido sintetizados de acuerdo a métodos descritos en la bibliografía<sup>[1b,2]</sup>. Como precursor del grupo orgánico se ha empleado alil-trietoxi silano (Fluka) cuya concentración con respecto a la fuente de silicio (TEOS, Aldrich), se ha estudiado como variable de síntesis. Para el caso de los materiales de tipo SBA-15 preparados mediante síntesis directa se ha estudiado el tiempo de prehidrólisis de la fuente de silicio. El anclaje post-síntesis se llevó a cabo en tolueno a reflujo previa desgasificación de los soportes correspondientes. Todos los materiales han sido caracterizados mediante análisis de adsorción-desorción de nitrógeno, difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de infrarrojo (FTIR) y análisis elemental (C,H,N).

## Resultados y Discusión

La tabla 1 recoge los espaciados  $d_{100}$  obtenidos mediante análisis DRX así como las propiedades texturales calculadas mediante análisis de adsorción/desorción de nitrógeno. La muestra de SBA-15 sintetizada sin prehidrólisis de TEOS presenta una isoterma de adsorción sin un salto definido, lo cual, unido a la ausencia de los picos de difracción  $d_{110}$  y  $d_{200}$ , confirman un bajo ordenamiento, de lo cual se deduce que el tiempo de prehidrólisis de la fuente de silicio es una variable crucial de la síntesis directa de los materiales híbridos tipo SBA-15. Por el contrario, en los materiales tipo MCM-41, dicha variable no parece ejercer un efecto tan significativo. Del estudio de esta variable sobre las propiedades finales de los materiales tipo SBA-15 se deduce que un mayor tiempo de prehidrólisis de TEOS conlleva un aumento en el espaciado  $d_{100}$ . Sin embargo, parece existir un óptimo en cuanto ordenamiento del material final se refiere, ya que la relación de intensidades

 $I(d_{110})/I(d_{100})$  es máxima para 60 minutos de prehidrólisis de TEOS, lo que implica un mejor ordenamiento mesoscópico. Los análisis de adsorción/desorción de nitrógeno indican que un mayor tiempo de prehidrólisis de TEOS da lugar a materiales con menores volumen de poro y área específica y mayor tamaño de poro. El aumento del tamaño de poro puede explicarse a partri del engrosamiento de las micelas de surfactante provocado por la introducción, en el seno de las mismas, de los grupos alilo durante el proceso de síntesis, lo que lleva asociado una disminución del área superficial y volumen de poro.

| Soporte | % Alilo<br>(Peso) | t prehidr.<br>(min) | d <sub>100</sub><br>(Å) | I(d <sub>110</sub> )/I(d <sub>100</sub> ) | $A_{B.E.T.}$<br>$(m^2/g)$ | Dp<br>(Å) | Vp<br>(cm <sup>3</sup> <sub>STP</sub> /g) | Espesor de<br>pared (Å)* |
|---------|-------------------|---------------------|-------------------------|---|---------------------------|-----------|---|--------------------------|
| SBA-15  | 10                | 0                   | 97                      | 0.000                                     | 625                       | 95        | 1.252                                     | 17                       |
|         | 10                | 30                  | 93                      | 0.105                                     | 703                       | 83        | 1.107                                     | 24                       |
|         | 10                | 45                  | 95                      | 0.104                                     | 634                       | 86        | 1.025                                     | 24                       |
|         | 10                | 60                  | 104                     | 0.143                                     | 597                       | 87        | 0.976                                     | 33                       |
|         | 10                | 90                  | 104                     | 0.102                                     | 554                       | 88        | 0.948                                     | 32                       |
|         | 15                | 60                  | 106                     | 0.128                                     | 543                       | 86        | 0.884                                     | 36                       |
|         | 20                | 60                  | 108                     | 0.113                                     | 473                       | 84        | 0.654                                     | 41                       |
| MCM-41  | 10                | 0                   | 43                      | 0.109                                     | 947                       | 27        | 0.890                                     | 23                       |
|         | 15                | 0                   | 43                      | 0.063                                     | 842                       | 28        | 0.774                                     | 22                       |
|         | 20                | 0                   | 43                      | 0.052                                     | 660                       | 29        | 0.661                                     | 21                       |

Tabla 1. Propiedades Texturales y estructurales de los materiales obtenidos mediante síntesis directa

\* Calculado como  $a_0$ -Dp.  $a_0=2/\sqrt{3} \cdot d_{100}$ 

La variación de la carga inicial de organosilano en el medio de reacción también da lugar a diferencias en los espectros de DRX, pero éstas no se centran tanto en el espaciado interplanar como en el grado de ordenamiento de las muestras. En este sentido, cuanto mayor es el contenido orgánico introducido en el material, menor es la relación de intensidades de las señales  $d_{110}/d_{100}$ , lo que equivale a un menor ordenamiento mesoscópico. Este comportamiento se reproduce tanto para las muestras de tipo SBA-15 como para las de tipo MCM-41 sintetizadas mediante métodos directos.

La combinación entre los resultados de DRX y los análisis de adsorción de nitrógeno permiten calcular el espesor de pared de los materiales sintetizados. Este grosor puede considerarse proporcional a la cantidad de grupos orgánicos anclados en la pared, por lo que en función de los resultados se deduce que a mayor tiempo de prehidrólisis de TEOS, mayor incorporación de organosilano, siendo máxima ésta para 60 min de prehidrólisis. En el mismo sentido, una mayor carga inicial de organosilano, lleva a mayores espesores de pared, es decir, mayor contenido de grupo alilo en el material final, tanto para MCM-41 como para SBA-15.

### Referencias

[1] (a) C.T. Kresge, M.E. Leonovwicz, W.J. Roth, J.C. Vartulli, J.S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710. (b) W. Lin, Q. Cai, W. Pang, Y. Yue, B. Zou, *Micropor. Mesopor. Mater.* **1999**, *33*, 187.

[2] D.Y. Zhao, J.L. Feng, Q.S. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Science 1998, 279, 548.

[3] (a) A. Corma, J.L. Jorda, M.T. Navarro, F. Rey, *Chem. Commun.* **1998**, 1899. (b) M. Ganschow, M. Wark, D. Wöhrle, G. Schulz-Erkloff, *Agew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 161.

[4] T. Tatsumi, K.A. Koyano, Y. Tanaka, S. Nakata, Stud. Surf. Sci. Catal. 1998, 117, 143.

[5] D. Margolese, J.A. Melero, S.C. Christiansen, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Chem. Mater. 2000, 12, 2448.

[6] M.H. Lim, A. Stein, Chem. Mater, 1999, 11, 3285.

[7] T. Asefa, M. Kruk, M.J. MacLachlan, N. Coombs, H. Grondey, M. Jaroniec, G.A. Ozin, *Adv. Funct. Mater.* 2001, 11 (6), 447.

# ESTUDIO PRELIMINAR DE LA HIDROISOMERIZACIÓN DE *n*-HEPTANO CON CATALIZADORES BIFUNCIONALES

J.A. Calles<sup>1</sup>, J.A. Delgado y K.A. Peraza

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Av. Complutense s/n, 28040 Madrid <sup>1</sup>Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología (ESCET), Universidad Rey Juan Carlos,

Escueta Superior de Ciencias Experimentales y tecnologia (ESCE1), Universidad Rey Juan Carlos, Tulipán s/n, Móstoles ,28933 Madrid

### Introducción y objetivos

Actualmente, la obtención de gasolinas reformuladas con un bajo contenido de benceno y un alto índice de octano es un objetivo prioritario de la industria del refino. Uno de los procesos más empleados con este propósito es la hidroisomerización de n-parafinas con catalizadores bifuncionales, ya que no sólo mejora las propiedades físicas de las fracciones de partida, sino que también aumenta el índice de octano, sin aumentar el contenido de compuestos aromáticos. Por tanto, la búsqueda de este tipo de catalizadores con actividad, selectividad y estabilidad mejoradas, para la producción de combustibles medioambientalmente aceptables y con bajo coste, presenta un especial interés [1-2]. Los objetivos del presente trabajo son: (i) determinar la influencia de las variables operativas (temperatura, presión, tiempo espacial y relación molar  $H_2$ /parafina) sobre la distribución de productos, la conversión y la selectividad, para la hidroisomerización de n-heptano con un catalizador bifuncional NiHUSY y (ii) en base a estos resultados, seleccionar unos valores adecuados de las variables operativas para un futuro estudio de la influencia de las variables de preparación del catalizador.

## Materiales y métodos

La forma ácida de la zeolita USY (superficie específica BET =  $784 \text{ m}^2/\text{g}$ ; Si/Al =3,2; acidez total= 1,3 mmol NH<sub>3</sub>/g) fue preparada por intercambio iónico a partir de la zeolita comercial Na-USY (Sued-Chemie), utilizando NH<sub>4</sub>Cl. Para la introducción de la función hidrogenante se ha empleado la técnica de impregnación a vacío. El agente precursor fue nitrato de níquel acuoso (1% en peso). Los experimentos se llevaron a cabo en una instalación de laboratorio de flujo continuo diseñada para operar hasta presiones de 100 bar y que consta de: (i) alimentación de gases mediante controladores másicos, (ii) alimentación de n-heptano líquido a alta presión mediante una bomba, (iii) sistema de reacción (reactor tubular de lecho fijo y flujo descendente) con control de la temperatura, (iv) recogida de productos y (v) control de presión. El análisis de los productos de reacción se realizó mediante cromatografía de gases, empleando un detector TCD para los productos gaseosos y un detector FID para los productos líquidos. Estos últimos se analizaron también con espectroscopia IR.

### **Resultados y Discusión**

Se ha realizado varias series de experimentos modificando la temperatura (250, 300, 350 °C), presión (20, 50, 70 bar), tiempo espacial (13, 26, 72 g cat. h/mol nC<sub>7</sub>) y relación molar  $H_2/nC_7$  (5, 11, 32). En cada serie se han mantenido constantes todas las variables operativas a excepción de la que es objeto de estudio. El análisis mediante IR de los productos líquidos indicó la ausencia de olefinas, y los tiempos de retención de todos los productos gaseosos coincidieron con los de patrones de hidrocarburos lineales y ramificados. Se confirma por tanto la ausencia de olefinas en los productos de reacción, lo cual indica que las olefinas formadas por craqueo son hidrogenadas en los centros metálicos antes de su aparición en la fase gaseosa.

## Efecto de la temperatura

Se observó que la conversión de n-heptano aumenta con esta variable, de un 14 a un 26%. La selectividad hacia isómeros del n-heptano (i- $C_7$ ) disminuye, del 36 al 14%, y la selectividad hacia

isómeros totales (i-C<sub>4</sub>-i-C<sub>7</sub>) también desciende aunque en menor medida (del 86 al 71%). En cuanto a la distribución de productos se observó que la fracción hacia isómeros de pentano se mantiene estable mientras que la fracción hacia isómeros de cadenas más cortas aumenta con la temperatura. Asimismo, al aumentar la temperatura, se observa la presencia de metano. Se deduce que el aumento de esta variable favorece las reacciones de craqueo así como un aumento de la actividad metanolítica. Esto estaría de acuerdo con lo observado por algunos autores, que consideran que las reacciones de isomerización y craqueo son consecutivas y que el aumento de temperatura provoca que los productos isomerizados se consuman generando productos de craqueo [3].

## Efecto de la presión

La conversión total y la conversión a productos de craqueo aumentaron al aumentar la presión de 20 a 50 bar, manteniéndose aproximadamente constantes (19 y 13%, respectivamente) para 50 y 70 bar. La conversión a i- $C_7$  se mantuvo constante (5%). La selectividad hacia i- $C_7$  disminuye mucho con la presión (69-24%), mientras que la selectividad a isómeros totales no cambia significativamente con la presión (85%). En cuanto a la distribución de productos se observa que al aumentar la presión se favorece la formación de productos gaseosos ligeros ( $C_1$ - $C_4$ ). Entre todos ellos la fracción de i $C_4$  es la que más aumenta con la presión, mientras que las fracciones  $C_1$ - $C_2$  aparecen en poca proporción. El aumento de la conversión total y del craqueo con la presión del gas se explica en base al aumento del tiempo de residencia al aumentar la presión del gas, a pesar de que el tiempo espacial sea constante, debido al aumento de su densidad. No obstante, hay que considerar el efecto opuesto de la presión de hidrógeno, ya que a mayor concentración de hidrógeno, se inhibe la formación de olefínas [5], que son los precursores de la reacción, lo cual explicaría la atenuación del aumento a alta presión.

### Efecto del tiempo espacial y la relación molar $H_2/nC_7$

En cuanto al efecto del tiempo espacial, un aumento provoca un lógico incremento en la conversión total (8-24%) y en la conversión hacia i- $C_7$  (3-10%), aunque también en la conversión a craqueo (6-14%). La mayor selectividad a i- $C_7$  se obtiene con 13 g cat. h/mol n $C_7$  (49%), y presenta un mínimo para 26 g cat. h/mol  $nC_7$  (33%). La selectividad a isómeros totales aumenta conforme aumenta el tiempo espacial (76-86%). La distribución de productos de craqueo no se ve afectada por esta variable en el intervalo investigado. Con respecto a la relación molar  $H_2/nC_7$ , el efecto observado más importante es una disminución de la selectividad a i- $C_7$  (60-20%) con esta variable. El resto de efectos coinciden con los observados al modificar el tiempo espacial, lo cual en este caso resulta de modificar el caudal de n-heptano con un peso de catalizador constante. Al igual que en el estudio del efecto del tiempo espacial, la distribución de productos de craqueo no se modifica con la relación molar. Se deduce, tal como se ve en el estudio del efecto de la presión, que una baja proporción de hidrógeno en relación al n-heptano favorece la selectividad a i-C7, que son productos de interés de la reacción de hidroisomerización . De acuerdo con Chao et al. [4], el hidrógeno molecular inhibe la reacción de hidroisomerización a relaciones molares y presiones parciales altas debido al desplazamiento del equilibrio de hepteno a heptano. Además, la presencia de una elevada presión de hidrógeno puede reducir la concentración superficial de carbocationes y de compuestos olefínicos al inhibir la deshidrogenación, ocupando centros activos y desactivando la sinterización del metal.

A la vista de estos resultados, se han propuesto las siguientes condiciones para la realización de test catalíticos: temperatura =  $250^{\circ}$ C; presión = 50 bar; relación molar H<sub>2</sub>/nC<sub>7</sub> = 6 ; tiempo espacial = 30 g. cat. h/mol nC<sub>7</sub>. Con estas condiciones, se obtienen conversiones y selectividades intermedias, sensibles a la modificación de las variables de preparación del catalizador.

- [1] J. Sanchez Cabo, Oil Gas, AÑO XXXII, 94, (Octubre 1999)
- [2] T.D. Pope, J.F. Kriz, M. Stanciulescu, J. Monnier, Applied Catalysis A:General 233, 45 (2002)
- [3] J.M. Campelo, F. Lafont, J.M. Marinas, Zeolites 15, 97 (1995)
- [4] K.J. Chao, C.C. Lin, C.H. Lin, H.C. Wu, C.W. Tseng, S.H. Chen, Applied Catalysis A: General 203, 211 (2000)

María A. Aramendia, Victoriano Boráu, César Jiménez, José M. Marinas, Alberto Marinas, Rafael Romero, José R. Ruiz y Francisco J. Urbano. Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba. Campus de Rabanales, Edf. C3, E-14014- Córdoba. España. TEL: 957 218638; FAX: 957 212066

## Introducción

La existencia de una correlación empírica entre las propiedades ácidas o básicas de los catalizadores y la actividad frente a la reacción del 2-propanol ha sido documentada ampliamente en muchísimas ocasiones(1-8). Hay tres posibles productos procedentes de la reacción del 2-propanol sobre catalizadores ácido-básicos: acetona (proceso de deshidrogenación), propeno (deshidratación intramolecular) y éter diisopropílico (deshidratación intermolecular). Pueden ser propuestos 3 posibles mecanismos, E1, E1cB, y E2. El "E1" es un mecanismo que se da en sólidos ácidos dando exclusivamente propeno (deshidratación intramolecular). El "E1cB" es un mecanismo que se da en sólidos básicos y dan los procesos de deshidratación intramolecular (propeno) y deshidrogenación (acetona). Finalmente, el mecanismo "E2" es un proceso concertado que tiene lugar en sólidos anfóteros.

## Experimental

Los catalizadores estudiados son tres óxidos de circonio dopados con oxido de boro en porcentajes del 1, 5 y 10%. Los catalizadores ZrO<sub>2</sub>-1%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZrO<sub>2</sub>-10%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se obtuvieron mediante impregnación con ácido bórico del un ZrO<sub>2</sub> puro obtenido mediante precipitación a partir de oxicloruro de circonio y calcinación a 400°C. El catalizador ZrO<sub>2</sub>-5%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se obtuvo mediante coprecipitación de oxicloruro de circonio y ácido bórico, con NaOH acuoso, seguido de calcinación a 400°C.

La reacción test del 2-propanol se ha llevado a cabo en un microreactor catalítico de pulsos, con un pulso de  $0.5 \,\mu\text{L}$  de reactivo puro, usando como gas de arrastre Nitrógeno. Las experiencias se han

llevado a cabo a diferentes fluios: 60.75, 90 y 115 mL/min. La temperatura de reacción ha variado entre 200-350°C, con un tiempo de estabilización para cada temperatura de 15 minutos. El peso de catalizador usado para cada experimento fue de 25-35 mg.

## **Resultados y Discusión**

En las condiciones experimentales empleadas no se detectó, en ningún caso, éter isopropílico procedente de procesos de deshidratación intramolecular. Por otro lado, los catalizadores mixtos ZrO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentan un elevada selectividad hacia propeno (deshidratación) con selectividades cercanas al 100% en todo el intervalo de temperaturas.



Figura 1.- Conversión molar frente a temperatura de reacción en la transformación de 2-propanol sobre catalizadores mixtos ZrO2-B2O3.

P-090

| Catalizador  | Ea(kJ/mol) | Ln A   | ∆H <sup>#</sup> (kJ/mol) | $\Delta S^{\#}(J/mol)$ |
|--|------------|--------|--------------------------|------------------------|
| ZrO <sub>2</sub>                                   | 36,0       | - 0,65 | 31,7                     | -264,0                 |
| ZrO <sub>2</sub> -1%B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 72,2       | 7,86   | 67,7                     | -193,0                 |
| ZrO <sub>2</sub> -5%B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 112,5      | 13,86  | 107,8                    | -143,4                 |
| ZrO <sub>2</sub> -10%B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 21,1       | - 3,00 | 16,6                     | -283,0                 |

 

 Tabla 1.- Parámetros de activación correspondientes a la reacción del 2propanol sobre catalizadores mixtos ZrO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En la Figura 1 se muestra la conversión molar obtenida en función de la temperatura de reacción para los catalizadores estudiados. Los catalizadores más activos son los obtenidos mediante impregnación. El menos activo es el catalizador obtenido mediante coprecipitación:

 $ZrO_2-10\%B_2O_3 > ZrO_2-1\%B_2O_3 > ZrO_2-5\%B_2O_3.$ 

Los datos fueron tratados mediante la aplicación de la ecuación de Bassett y Habgood, válida para procesos unimoleculares, de primer orden. Las constante pseudocinéticas obtenidas se correlacionaron con la temperatura de acuerdo a las ecuaciones de Arrhenius y Eyring para obtener los parámetros de activación del proceso (Tabla 1).

Las energías de activación encontradas ponen de nuevo de manifiesto la diferencia en el comportamiento de los catalizadores preparados mediante impregnación (1 y 10% de  $B_2O_3$ ) con el catalizador preparado mediante coprecipitación (5% $B_2O_3$ ), que presenta la mayor energía de activación del proceso.

### Agradecimientos

Los Autores agradecen el apoyo financiero a la Junta de Andalucía, a la Dirección General de Investigación del Ministerio de Ciencia y Tecnología y a los Fondos FEDER (Proyecto BQU2001-2605).

- 1. Cai, S.; Sohlberg, K. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 2003, 193(1-2), 157-164.
- 2. Kulkarni, D.; Wachs, I. E. Applied Catalysis A: General 2002, 237(1-2), 121-137.
- Aramendia, M. A.; Borau, V.; Garcia, I. M.; Jimenez, C.; Marinas, A.; Marinas, J. M.; Porras, A.; Urbano, F. J. *Applied Catalysis A: General* 1999, 184(1), 115-125.
- Gomez, R.; Lopez, T.; Tzompantzi, F.; Garciafigueroa, E.; Acosta, D. W.; Novaro; O. Langmuir 1997, 13(5), 970-973.
- 5. Rekoske, J. E.; Barteau, M. A. Journal of Catalysis 1997, 165(1), 57-72.
- Aramendia, M. A.; Borau, V.; Jimenez, C.; Marinas, J. M.; Porras, A.; Urbano, F. J. Journal of Catalysis 1996, 161 829-838.
- Srinivasan, S.; Narayanan, C. R.; Biaglow, A.; Gorte, R.; Datye, A. K. Applied Catalysis A-General 1995, 132(2), 271-287.
- Aramendia, M. A.; Borau, V.; Jimenez, C.; Marinas, J. M.; Porras, A.; Urbano, F. J. Journal of Materials Chemistry 1999, 9(3), 819-825.

# ESPUMAS CERÁMICAS COMO SOPORTES CATALÍTICOS ESTRUCTURADOS

Maialen Sánchez, Salvador Castillo\*, Marina Morán\*, Mario Montes. Grupo de Ingeniería Química, Facultad de Químicas, UPV/EHU, P°Manuel de Lardizábal 3, 20018 San Sebastián. qppmoram@sc.ehu.es \*Programa de Ing. Molecular, IMP, Lázaro Cárdenas 152, San Bartolo Apetehuacán 07730, México D.F., México

# Introducción

Las espumas cerámicas presentan un comportamiento fluido-dinámico intermedio entre el de los lechos de partículas y el de los monolitos. La pérdida de carga de las espumas es mucho menor que la de las partículas y algo mayor que la que presentan los monolitos. Estos últimos presentan patrones de flujo laminar, mientras que en las espumas, debido a la tortuosidad porosa existe un flujo turbulento con mezcla radial.

En este trabajo se ha realizado un estudio de caracterización de espumas comerciales de carburo de silicio (SiC) de distintas densidades de poro. Se han preparado dispositivos catalíticos espuma/soporte catalítico/metal noble y se ha evaluado la actividad catalítica en reacciones de oxidación completa de tolueno. Por último se realiza una comparación con otros soportes estructurados.

# Experimental

Las muestras empleadas han sido espumas de SiC comerciales (Ultramet) de distintas densidades de poro: 20, 30, 45, 65 PPI. Las muestras se cortaron en cilindros de 1,6 cm de diámetro y 2,54 cm de longitud.

Se han llevado a cabo ensayos de pérdida de carga a distintos caudales de aire (4-20 l/min).

A continuación, las espumas se han recubierto con disoluciones coloidales comerciales de alúmina (AL20, Nyacol, The PQ Corporation) y de sílica (AS30, Ludox, DuPont) con el fin de aumentar la superficie específica. La espuma se sumerge unos segundos en la disolución coloidal, agitando suavemente, para que el coloide se distribuya homogéneamente. Se escurre el exceso de coloide, se seca a 120 °C durante 30 minutos y se calcina a 500 °C durante 2 horas. Las propiedades texturales se miden por adsorción de nitrógeno (Micromeritics ASAP 2000).

Por último, las espumas se impregnan con platino, utilizando una disolución acuosa de la sal precursora  $(NH_3)_4Pt(OH)_2$ , (de Alfa, Johnson Mathey Company). La impregnación se produce por intercambio iónico. Las espumas se sumergen en la disolución de platino, y se somete a agitación orbital durante 60 min. Se retira la espuma de la disolución, se seca a 120°C durante 30 minutos y finalmente se calcina a 500°C durante 2 horas.

Una vez obtenidos los dispositivos catalíticos se estudia su actividad en reacciones de oxidación total de tolueno (dT/dt = 2,5 °C/min, velocidad espacial de 18.000 h<sup>-1</sup> y 225 ppm de tolueno en aire). La curva de ignición se mide siguiendo las concentraciones de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y tolueno por espectrometría de masas (MS). Se ha estudiado el efecto de la velocidad espacial y de la concentración en la actividad.

## **Resultados y Discusión**

Pérdida de carga: los resultados de medida de pérdida de carga muestran cómo aumenta ésta al aumentar la densidad de poro. Si comparamos estas medidas con las de monolitos cerámicos, las espumas ofrecen más pérdida de carga. Por otra parte, la pérdida de carga es aproximadamente un orden de magnitud menor que la que presenta un lecho de partículas esféricas de la misma superficie específica.

Recubrimiento: el peso del recubrimiento depositado en las espumas es de unos 12-16 mg. para los dos tipos de coloide empleados. La superficie específica es de unos 4



 $m^2$ . Al recubrir la espuma sucesivas veces, la superficie aumenta, como se puede ver en la siguiente tabla (datos referidos a un cilindro de 1,6 x 2,54 cm) :

| muestra  | W (mg)     | $S(m^2)$ | Vp(cm <sup>3</sup> ) | dp (nm)    | muestra  | W (mg)      | Recubrimientos | $S(m^2)$    |
|----------|------------|----------|----------------------|------------|----------|-------------|----------------|-------------|
| AL20-1   | 15,2       | 4,7      | 0,00671              | 5,7        | AL-1     | 16          | 1              | 4,1         |
| AL20-1   | 14,4       | 4,1      | 0,00638              | 6,2        | AL-2     | 33,6        | 2              | 8,7         |
| AL20-1   | 12         | 6,4      | 0,00694              | 4,3        | AL-6     | 101         | 6              | 21,7        |
| W = Peso | recubrimie | ento V   | /p = Volume          | en de poro | $S(m^2)$ | = Superfici | e dp = Diám    | etro de por |

Actividad: las curvas de ignición muestran una actividad catalítica alta permitiendo la eliminación total del tolueno a temperaturas bajas (menores de 300 °C). Por otro lado, se han realizado tests catalíticos variando la velocidad espacial y la concentración de tolueno. Se observa que la temperatura necesaria para la eliminación del tolueno aumenta al aumentar la velocidad espacial y la concentración de hidrocarburo en la corriente de aire. Los monolitos cerámicos recubiertos de alúmina e impregnados con Pt presentan actividades comparables con las de las espumas, observándose una mayor actividad al usar monolitos con mayor densidad de celdas.

# Agradecimientos

Los autores agracen al M. C. y T. la subvención concedida en el proyecto RE2000-0517-C02 y la beca predoctoral concedida a M. Sánchez.

# Bibliografía

J.T. Richardson, Y. Peng, D. Remue, Appl. Catal. A:Gen. 204 (2000)19-32
J. W. Geus, J. C van Giezen, Catal. Today 47 (1999) 169-180
R. M. Heck, S. Gulati, R. J. Farrauto, Chem. Eng. J.82 (2001) 149-156
J. L. Williams, Catal. Today 69 (2001) 3-9

### ZEOLITAS CON CANALES DEFINIDOS POR ANILLOS DE 10 Y 12 MIEMBROS COMO ADITIVOS DE FCC

Joaquín Martínez Triguero y Avelino Corma Instituto de Tecnología Química UPV-CSIC. Avenida de los Naranjos s/n. 46022 Valencia.

En la actualidad la formulación de los catalizadores comerciales de craqueo catalítico en lecho fluido (FCC) incluye varias zeolitas. La actividad global del catalizador es proporcionada por la zeolita Y en cualquiera de sus variantes, mientras que la selectividad es modificada por otras zeolitas denominadas aditivos. La función de los aditivos de FCC es producir gasolina de alto índice de octano, junto con alto rendimiento a olefinas  $C_3$ - $C_4$  y bajo a gas seco (H<sub>2</sub> y  $C_1$ - $C_2$ ). Hasta la fecha, solo dos zeolitas se utilizan comercialmente como aditivos de FCC: la zeolita ZSM-5 (1) y la zeolita Beta (2). Otra vía explorada ha sido la síntesis de zeolitas con canales definidos por anillos de 10 y de 12 miembros, que podrían, en principio, reunir las características y ventajas de las zeolitas NU-87 (3) (estructura NES), SSZ-33 (4) (estructura CON), ambas con canales definidos por anillos de 10 y 12 miembros, y la zeolita NU-86 (5), de estructura desconocida pero que se cree contiene anillos de 10, 11 y 12. En este trabajo evaluaremos estas zeolitas en el craqueo de compuestos puros y como aditivos de la zeolita USY en el craqueo de gasoil.

Como reacciones test se ha escogido el craqueo catalítico de: n-decano, 1,2diisopropilbenceno, 1,3,5-triisopropilbenceno y gasoil de vacío en un reactor test de microactividad (MAT). Los resultados obtenidos en el craqueo de n-decano (Tabla 1) muestran que SSZ-33 es más activa que NU-87 y NU-86. En las selectividades a productos, NU-86 produce menos gases C1-C4 y más coque que SSZ-33 y NU-87. Este mayor rendimiento a coque de NU-86 indica la presencia de grandes cavidades o espacios vacíos en el cruce de los canales. Es remarcable la alta selectividad a isobutano de SSZ-33 que también ha sido mostrado en el craqueo de n-heptano en CIT-1, isoestructural con SSZ-33 (6). Los valores de la relación C3/C4 en el craqueo de n-decano siguen el orden ZSM-5 >> NU-87 > NU-86 > SSZ-33  $\sim$  Beta. NU-87 presenta un alto valor de la relación C3/C4 cercano al de ZSM-5, lo que en principio está de acuerdo con la estructura aceptada: un sistema bidimensional de canales definidos por canales de anillos de 10 conectados por canales cortos de anillos de 12, pero con el acceso a los cruces de canales sólo a través de anillos de 10 miembros (3). Sin embargo, sorprende las bajas relaciones buteno/butano e isobuteno/isobutano de NU-87, que indican una mayor contribución de reacciones de transferencia de hidrógeno en la fracción C4, que sólo pueden tener lugar en los llamados "cortos" canales de 12 miembros, incluidas las intersecciones. Con estas características, NU-87 o SSZ-33 no se mostrarían como los mejores aditivos para FCC, al producir una fracción C4 muy saturada, con bajo rendimiento a isobuteno.

| CATALIZADOR                  | ZSM-5 N | JU-86 I | NU-87 S | SSZ-33 | BETA |
|------------------------------|---------|---------|---------|--------|------|
| CONVERSION% cat/oil=0.35     | 73      | 82.5    | 83      | 92     | 68   |
| Relaciones al 85% conversión |         |         |         |        |      |
| BUTENO/BUTANO                | 0.46    | 0.32    | 0.12    | 0.15   | 0.32 |
| PROPILENO/PROPANO            | 0.47    | 0.46    | 0.39    | 0.27   | 0.70 |
| ISOBUTENO/ISOBUTANO          | 0.43    | 0.26    | 0.08    | 0.11   | 0.20 |
| C1+C2/ISOBUTANO              | 0.43    | 0.28    | 0.19    | 0.07   | 0.16 |
| C3/C4                        | 1.06    | 0.86    | 0.90    | 0.65   | 0.66 |

Tabla 1. Conversión, rendimientos y relaciones en el craqueo de n-decano a 500°C 60 s TOS.

El craqueo de 1,3,5-triisopropilbenceno (TIPB) se ha utilizado para evaluar la actividad catalítica de la superficie externa de las zeolitas. En el caso de las zeolitas conteniendo poros con anillos de 10 y 12 miembros, el TIPB con un tamaño cinético de 9.5 Å, no podrá acceder al sistema de poros, e interaccionará únicamente con la acidez de la superficie externa. Sin embargo, el 1,3-diisopropilbenceno (DIPB), con un tamaño cinético de ~6 Å, sí que podrá acceder a alguno de los canales definidos por anillos de 12. De esta manera, si se calculan las constantes cinéticas de craqueo de DIPB y TIPB, se podrá obtener una relación de constantes que refleje la existencia o no de canales definidos por anillos de 12 accesibles desde la superficie externa. Esta relación  $K_{\text{DIPB}}/K_{\text{TIPB}}$ , tendrá un valor cercano a la unidad en el caso de zeolitas sólo con canales de 10 accesibles desde el exterior, y un valor mayor en el caso de la existencia de canales de 12 accesibles. Hemos hecho este estudio con las zeolitas de nuestro trabajo y el resultado es una relación de constantes  $K_{\text{DIPB}}/K_{\text{TIPB}}$  próximo a la unidad en ZSM-5, en cuyo sistema de canales no puede entrar ninguno de los dos alquilaromáticos, y entre 1 y 3 las otras zeolitas, a las que sí puede acceder el DIPB.

| Tabla 3 | <b>6.</b> Constantes | cinéticas en el | craqueo de | 1,3,5-triisopropil | benceno y | 1,2-diisopropil | benceno a |
|---------|----------------------|-----------------|------------|--------------------|-----------|-----------------|-----------|
| 500°C y | 7 60 s TOS.          |                 |            |                    |           |                 |           |

| Zeolita | $\frac{K_{\text{DIPB}}}{(g_{\text{oil}}g^{-1}_{\text{cat}}s^{-1})}$ | $K_{TIPB}$<br>$(g_{oil}g^{-1}_{cat}s^{-1})$ | $K_{\text{DIPB}}/K_{\text{TIPB}}$ | Tamaño de poro (Å) (13)           |
|---------|---|---|-----------------------------------|-----------------------------------|
| NU-86   | 0.072   | 0.050                                       | 1.46                              | No determinado                    |
| NU-87   | 0.074   | 0.042                                       | 1.76                              | 4.8 x 5.7                         |
| SSZ-33  | 0.104   | 0.039                                       | 2.60                              | 6.4 x 7.8 / 7.0 x 5.9 / 5.1 x 4.5 |
| ZSM-5   | 0.051   | 0.053                                       | 0.96                              | 5.1 x 5.5 / 5.3 x 5.6             |
| BETA    | 0.154   | 0.072                                       | 2.1                               | 6.6 x 6.7 / 5.6 x 5.6             |

Después de estos resultados, la descripción de la estructura de la zeolita NU-87, no describe adecuadamente su comportamiento catalítico. La presencia de cavidades o canales cortos de 12 miembros provoca que el espacio total limitado por anillos de 10 sea muy pequeño, como ya se ha descrito en el caso de la zeolita SSZ-33 (6). Y especialmente en el caso de la zeolita NU-87, su espacio microporoso se puede describir mejor desde un punto de vista catalítico como un sistema bidimensional de canales sinusoidal definido por anillos de 12 miembros (de tamaño aproximado 5.5 x 6.0 Å) con ventanas intercaladas de 10 miembros. Estos anillos aislados de 10, aunque podrían ofrecer cierta resistencia al acceso del 1,2-diisopropilbenceno, permiten más la difusión que si se considerase un canal continuo de anillos de 10. Este hecho explicaría un comportamiento catalítico global más cercano a las zeolitas de poro grande.

En conclusión, las zeolitas NU-87, NU-86 y SSZ-33 muestran propiedades catalíticas tanto en el craqueo de compuestos puros como en el de gasoil comercial, que las sitúan entre las zeolitas de poro medio, como ZSM-5, y las de poro grande como la zeolita Beta. La presencia de espacios o canales definidos por anillos de 12 miembros modifican la selectividad aumentando las reacciones de transferencia de hidrógeno y por tanto favoreciendo los mecanismos de reacción bimoleculares frente a al craqueo protolítico.

- 1. J.Biswas and I.E.Maxwell. Appl.Catal. 63, 197 (1990).
- 2. W.C.Cheng, W.Suarez, and G.W.Young. AIChE Symp. Ser. 291, 38 (1992).
- 3. M.D.Shannon, J.L.Casci, P.A.Cox, and S.J.Andrews. Nature (London) 353, 417 (1991).
- 4. R.F.Lobo, M.Pan, I.Chan, H.X.Li, R.C.Medrud, S.I.Zones, P.A.Crozier, and M.E.Davis. Science 262, 1543 (1993).
- 5. J.L.Casci, P.A.Cox, and M.D.Shannon. Proc. Int. Zeolite Conf., 9th 1, 513 (1993).
- 6. A.Corma. Microporous Mesoporous Mater. 21, 487 (1998).

# ELIMINACIÓN DE NO<sub>X</sub> MEDIANTE NSR. ESTUDIO COMPARATIVO DE SISTEMAS Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ag-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

<u>I. Malpartida</u>, M.A. Larrubia, J.M. Blasco y L.J. Alemany Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias. Campus de Teatinos s/n Universidad de Málaga. E-29071 Málaga. España. e-mail: luijo@uma.es

## Introducción

Los catalizadores "NSR" son una alternativa real para la eliminación de los óxidos de nitrógeno de los gases de escape de motores que trabajan en condiciones de exceso de oxígeno. Estos materiales operan bajo el principio "Oxidación seguida de Reducción", donde los óxidos de nitrógeno son retenidos y oxidados en la superficie del catalizador (durante la fase en condiciones pobres en combustible), posteriormente los NO<sub>x</sub> almacenados son reducidos químicamente, durante cortos periodos cíclicos en exceso de combustible, y eliminados en forma de nitrógeno.

El estudio se centra en los materiales catalíticos usados para "NSR" y en discriminar la función individualizada de los componentes presentes en la formulación del catalizador.

# Experimental

Se prepararon diferentes sistemas bimetálicos Ag-Ba, Pt-Ba y los correspondientes monometálicos de referencia, soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ácida (Alpha Aesar, 150 m<sup>2</sup>/g), a partir de soluciones precursoras de acetato de bario (Ba(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>), nitrato de plata (AgNO<sub>3</sub>) y dinitrodiamineplatino (Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) mediante impregnación incipiente con una etapa intermedia de calcinación a 573 K y calcinación final en aire a 798 K. La carga metálica global es cercana a la máxima capacidad de dispersión de la alúmina, manteniéndose constante el empleo de un 20% (w/w) de BaO y variando la carga nominal del componente oxidativo catalítico (Pt, Ag) entre 1-10% (w/w).

El estudio del almacenamiento catalítico de NOx ha sido analizado mediante espectroscopía FT-IR *"in-situ"* mediante un equipo *Nicolet Avatar 360 Instrument*. Las muestras son prensadas como pastillas autosoportadas e introducidas en una celda de cuarzo, equipada con ventanas de KBr y permanentemente unida a una línea convencional de vacío (presión residual =  $1.10^{-4}$ ). Los catalizadores fueron activados a 573 K, se dejan enfriar y a temperatura ambiente se introduce un pulso de NO (20 torr); y se analiza la un evolución térmica en condiciones estáticas y dinámicas.

# Caracterización y resultados

Todos los sistemas catalíticos sintetizados han sido analizados por técnicas convencionales de caracterización. Los resultados del área BET muestran que, prácticamente, todos los catalizadores presentan valores cercanos a los 100 m<sup>2</sup>/g. Se ha detectado mediante DRX especies superficiales cristalinas asociadas a Ag y Ba; éste último fundamentalmente en forma de carbonato. La extensión de la cristalinidad es sensible al método de incorporación de los metales en la formulación, observándose un mayor nivel cuando se realiza la impregnación simultánea de los elementos metálicos, a pesar de estar por debajo de la capacidad de dispersión del soporte. Resultados paralelos de XPS, indican que prácticamente el 90% del Ba está en forma de carbonato.

Los resultados de FT-IR muestran que la capacidad de adsorción de NO es inferior para los sistemas que contienen Ag, frente a los que contienen Pt, incluso cuando el contenido en plata es cercano al 10% w/w.



Fig.1: Difractogramas de Ag/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> según distinto protocolo de preparación
(a) Impregnación simultánea; (b) Incorporación Ag (573 K), incorporación Ba (798 K);
(c) Incorporación Ba (573 K), Incorporación Ag (798 K)



Fig.2: Comparativa de los difractogramas de distintos catalizadores usados: (a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (b) Pt/AlO<sub>3</sub> (2%); (c) Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2%); (d) BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20%); (e) Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2-20%); (f) Ag/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2-20%)(porcentaje en peso de los metales sobre el soporte)

Experimentos preliminares dinámicos, TMR *(Transient Response Method)*, indican que en términos de capacidad de retención-oxidación de NO los sistemas mixtos (Ag ó Pt - Ba) son más eficaces, formándose especies nitrito/nitrato sobre la superficie del catalizador. Además, este tipo de catalizadores son altamente sensibles al protocolo de preparación, existiendo una correlación directa entre la cristalinidad del material y la reactividad del sistema en términos de retención y oxidación del NO, así como entre la forma de calcinación y la capacidad de eliminación posterior de NO<sub>x</sub> del catalizador.

#### Agradecimientos

I.M.G:Beca FPI-Junta Andalucía; Politécnico de Milán (Italia).

## NIW SOPORTADO SOBRE SÍLICE MESOPOROSA DOPADA CON CIRCONIO COMO CATALIZADORES PARA LA HIDROGENACIÓN Y APERTURA DE TETRALINA EN PRESENCIA DE AZUFRE

<u>D. Eliche Quesada</u>, J. Mérida Robles, P. Maireles Torres, E. Rodríguez Castellón y A. Jiménez López Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP del CSIC), Facultad de Ciencias. Universidad de Málaga. E-mail: eliche@uma.es

La creciente demanda de gasóleos de locomoción y la protección medioambiental han movido a la Unión Europea a imponer una legislación cada vez más restrictiva respecto a la calidad de los combustibles. En el caso del diesel, los requerimientos para destilados más limpios incluyen más bajos contenidos en azufre y aromáticos, así como un mayor índice de cetano [1-3]. Tales especificaciones requieren el desarrollo de nuevos catalizadores y procesos que puedan reducir el contenido de aromáticos en combustibles diesel. Los catalizadores heterogéneos basados en níquel y metales nobles generalmente exhiben excelentes actividades en la hidrogenación de aromáticos, pero se envenenan fácilmente en presencia de pequeñas cantidades de azufre en la alimentación [4]. En los últimos años, para la hidrogenación de aromáticos en combustibles diesel, se está prestando una atención especial al uso de catalizadores de metales nobles tiotolerantes, tales como Pd, Pt o bimetálicos Pd-Pt [5], y a catalizadores de NiMo, con alto porcentaje de níquel [6]. Sin embargo, la tiotolerancia de esos catalizadores es aún insuficiente, ya que la vida media de estos sistemas catalíticos sigue siendo limitada.

Por ello, se necesita disponer de catalizadores tiorresistentes y que sean capaces de hidrogenar los compuestos aromáticos policíclicos. Además, como las cicloparafinas formadas originan un gasóleo con índice de cetano intermedio, el catalizador debe abrir las parafinas monocíclicas resultantes de la hidrogenación de los compuestos bencénicos para dar parafinas lineales. Sin embargo, debe evitarse un fuerte craqueo que conduciría a fracciones ligeras, lo que supondría una pérdida de rendimiento en el proceso catalítico.

Así, el objetivo del presente trabajo es evaluar el comportamiento de catalizadores basados en NiW (20 wt% Ni:5 wt% W) soportado sobre sílice mesoporosa dopada con circonio (relación molar Si/Zr= 5), en la reacción de hidrogenación y apertura de tetralina en presencia de 300 y 1000 ppm de dibenzotiofeno (DBT). En una primera etapa se ha estudiado la influencia de parámetros tales como la secuencia de impregnación de la fase activa y el contenido en níquel sobre la actividad catalítica. La caracterización de los catalizadores se ha realizado mediante DRX, XPS, RTP-H<sub>2</sub>, quimisorción de H<sub>2</sub>, adsorción de CO acoplada a espectroscopía IR, TEM, DTP-NH<sub>3</sub> y adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K

Estos catalizador se han ensayado en la reacción de hidrogenación y apertura de tetralina en un reactor de lecho fijo y en continuo, a 6 MPa de presión de  $H_2$  y a temperaturas comprendidas entre 275 y 375°C. Los catalizadores se redujeron *in situ* a 450°C (30 min). Además, se ha estudiado el efecto de la temperatura de reacción, de la relación molar  $H_2$ /tetralina y del tiempo de contacto sobre la conversión y selectividad.

Así, la impregnación a humedad incipiente utilizando primero una disolución acuosa de citrato de níquel [6] y, tras secado, una disolución de wolframato amónico dio los mejores, tanto en lo relativo a la conversión de tetralina como en el rendimiento a productos de apertura de anillo (catalizador Ni20W5).

Las conversiones obtenidas son del 100% a 375°C, con rendimientos hacia productos de hidrogenación y apertura del 44 y 58%, respectivamente, para un tiempo de contacto de 3.6 s y una relación molar  $H_2/THN=10$ .

La tiotolerancia de estos catalizadores se ha evaluado añadiendo 300 y 1000 ppm. de dibenzotiofeno (DBT) a la alimentación orgánica, correspondientes a ca. 50 y 170 ppm de S, respectivamente. Los resultados catalíticos muestran que el catalizador Ni20W5 tiene una buena tiotolerancia en presencia de 300 ppm. de DBT, ya que después de seis horas de reacción a  $375^{\circ}$ C (Fig. 1a) sólo se observa una ligera caída de la conversión de tetralina. Este descenso se puede atribuir esencialmente a una disminución en la formación de productos de apertura (CC), ya que los rendimientos hacia productos de hidrogenación son incluso superiores. Si este catalizador se trata de nuevo con una alimentación libre de azufre, la conversión disminuye del 78.4 al 66.4% con un ligera disminución tanto en la producción de productos de hidrogenación como de apertura. Sin embargo cuando este catalizador se regenera con una corriente de H<sub>2</sub> a 450°C, casi recupera su conversión inicial (89.5%) manteniendo el rendimiento a CC (25%) e incrementando el rendimiento a compuestos de hidrogenación (62.8%).

Cuando este catalizador regenerado se trata con una alimentación que contiene 1000 ppm de DBT la conversión disminuye apreciablemente (58.6%) con un rendimiento hacia productos de hidrogenación del 42.4% y de apertura del 2.8% (Fig.1b). Por tanto, la incorporación de altas concentraciones de DBT en la alimentación provoca un envenenamiento irreversible de las partículas de níquel, ya que su regeneración tratándolo con una corriente de  $H_2$  no es efectiva. Se puede concluir, pues, que el catalizador Ni20W5 presenta una actividad elevada en la hidrogenación a presión de tetralina, con una buena tiorresistencia en presencia de bajos contenidos de S en la alimentación.



Fig. 1. Influencia de la adición de DBT a la mezcla de reacción sobre la conversión y rendimientos en la reacción de hidrogenación de tetralina a) en presencia de 300 ppm de DBT y b) en presencia de 300 ppm de DBT, 0 ppm de DBT, regeneración y alimentación libre de DBT, 1000 ppm de DBT, 0 ppm de DBT, y regeneración del catalizador y alimentación sin DBT. T= 375 °C, relación molar H<sub>2</sub>/THN= 10; τ= 3.6s; P(H<sub>2</sub>)= 6.0 MPa

- [1] M. Absi-Halabi, A. Stanislaus y H. Qabazard, Hydrocarbon Process 76 (1997) 45.
- [2] A. Stanislaus y B.H. Cooper, Catal. Rev. Sci. Eng. 36 (1994) 75.
- [3] B.H. Cooper y B.L.L. Donnis, Appl. Catal. 137 (1996) 203.
- [4] J. Barbier, E. Lamy-Pitara, P. Maricot, J.P. Boitiauz, J. Cosyns y F. Verna, Adv. Catal. (1990)279.
- [5] S.D. Lin y C. Song, Catal. Today 31(1996)93
- [6] R. Hernández-Huesca, J. Mérida-Robles, P. Maireles-Torres, E. Rodríguez-Castellón y A. Jiménez-López, J. Catal. 203 (2001)122.

P-095

S. Bernal, J.J. Calvino, C. López-Cartes, J.A. Pérez-Omil, J.M. Pintado, M.P. Rodríguez-Luque, M.P. Yeste

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Cádiz. Campus Rio San Pedro. Apartado 40 Puerto Real, 11510-Cádiz.

Los catalizadores metálicos soportados sobre óxidos mixtos de cerio, tales como óxidos de Ce/Zr o Ce/Ln (Ln=Tb,Pr) poseen propiedades redox que los hacen interesantes en diversos procesos catalíticos, tales como TWC (1) o producción de hidrógeno por oxidación parcial de metano (2). En estas aplicaciones, uno de los aspectos de interés del comportamiento catalítico es la resistencia a la desactivación de la fase metálica por sinterización. La Microscopía Electrónica de Alta Resolución resulta una técnica especialmente adecuada para la determinación de la dispersión metálica en general y, en particular, en el caso de catalizadores basados en cerio (3). En este trabajo, se presentan los resultados de un estudio sistemático de la evolución de la dispersión metálica en un catalizador Rh(1%)/Ce<sub>0.2</sub>Pr<sub>0.8</sub>O<sub>x-2</sub>, en ambientes químicos con carácter redox muy diverso, desde netamente reductores (5% H<sub>2</sub>/Ar) hasta netamente oxidantes (5% O<sub>2</sub>/He) pasando por ambientes inertes (He). Se han estudiado concretamente los cambios nanoestructurales sufridos por la fase metálica en dichas atmósferas, en un amplio rango de temperaturas (623K-1223K). En el caso particular de los tratamientos en oxígeno y atmósfera inerte, se ha considerado la influencia del estado inicial de la fase dispersa sobre el proceso de sinterización. Así, se ha estudiado el comportamiento tanto del catalizador en su estado inicial, es decir calcinado, como tras ser prereducido en hidrógeno a 473K, es decir en estado metálico.

El catalizador en estudio ha sido preparado mediante impregnación a humedad incipiente, con disolución acuosa de Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, de un óxido mixto  $Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_{2-x}$  de baja superficie (11 m<sup>2</sup>/g). Tras la impregnación y secado, se sometió el catalizador a un tratamiento de calcinación al aire a 773K. Los tratamientos térmicos se realizaron en todos los casos en rampa de temperatura, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, y manteniéndose a la temperatura final durante 1 hora. Las imágenes de Alta Resolución se han registrado en un microscopio JEOL-2000-EX operando a 200kV, con una resolución de 0,21 nm. La estimación de la dispersión tras los diferentes tratamientos se llevó a cabo mediante análisis digital de las imágenes obtenidas experimentalmente, haciendo uso del procedimiento descrito en (3) y utilizando rutinas de análisis de imágenes basadas en SEMPER 6+.

En la Figura 1 se recogen los resultados de este estudio. Al objeto de hacer comparables los valores de dispersión, éstos se han expresado en todos los casos en forma de la dispersión correspondiente a un sistema de partículas metálicas. Es decir se han tenido en cuenta las transformaciones de volumen necesarias entre Rh metálico y otras formas del rodio, como por ejemplo los óxidos de rodio, en el caso de muestras sometidas a tratamientos de oxidación. Del análisis de estos datos podemos destacar las siguientes conclusiones:

• En los tratamientos en atmósfera reductora se observa un descenso progresivo de la dispersión metálica con la temperatura en todo el intervalo estudiado, siendo este efecto mucho más acusado al pasar de 973K a 1223K. En definitiva la sinterización en este ambiente empieza a ser significativa a partir de 973K.



Figura 1.- Evolución de la dispersión metálica con la T de tratamiento en distintas atmósferas

• En los tratamientos en atmósfera inerte se observa un comportamiento similar, si bien el efecto de sinterización a alta temperatura resulta más severo que en hidrógeno, especialmente en el caso del catalizador que no ha sido prereducido. Así, la dispersión de la muestra precalcinada y tratada en inerte a 1223K resulta ser del 5%, mientras que en hidrógeno a la misma temperatura se observa una dispersión del 24%. En las imágenes HREM del catalizador precalcinado y tratado en He a 1223K se observan partículas de Rh metálico de hasta 30 nm. La transformación de la forma oxidada de rodio presente en el catalizador precalcinado hasta rodio metálico ocurre, de acuerdo con los experimentos de DTP a temperaturas en torno a 1073K. Esta descomposición va acompañada, de acuerdo con estos resultados, con un efecto de sinterización drástico de la fase metálica.

• En los tratamientos de oxidación se observa sinterización hasta 973K. Estos efectos de sinterización parecen ser más intensos que en ambientes reductores o inertes. Sin embargo, a temperaturas por encima de 973K se produce un proceso de redispersión de la fase soportada, resultando catalizadores con dispersiones metálicas superiores a las observadas tras reducción directa a baja temperatura. Análisis complementarios de estas muestras oxidadas a alta temperatura mediante Microscopía de Barrido (SEM) y Espectroscopía EDS confirman la ausencia de agregados de Rh metálico de gran tamaño que pudieran no ser observados en modo de transmisión.

La posible contribución de otros mecanismos de desactivación, como la decoración de la superficie de las nanopartículas de metal por el soporte, se discutirá en base a las imágenes HREM experimentales.

### Agradecimientos

Este trabajo ha recibido financiación del MCYT (MAT2002-02782) y de la Junta de Andalucía (FQM110, FQM334). Las imágenes HREM experimentales se han registrado en las instalaciones de la División de Microscopía Electrónica de los SCCYT de la UCA.

### Referencias

1.- M. Shelef y R.W. McCabe; Catal. Today, 62 (2000) 35

2.- L. Pino, V. Recupero, S. Benineti, A.K. Shukla, M.S. Hedge y P. Bera.; App. Catal. A: General, 225 (2002) 63

3.- S. Bernal, J. J. Calvino, M A. Cauqui, J. A, Pérez Omil, J. M. Pintado, J. M. Rodríguez-Izquierdo. Applied Catalysis B: Environmental 16 (1998) 127-138.

## COMPORTAMIENTO CATALÍTICO Y FRENTE A LA DESACTIVACIÓN DE FOSFATOS DE VANADILO-ALUMINIO EN LA OXIDACIÓN DE O-XILENO

F.M. Bautista, J.M. Campelo, D. Luna, J. Luque\*, J.M. Marinas y M.T. Siles. Dpto. Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales. Edificio Marie Curie, E-14014 Córdoba. \*E-mail: <u>q72lunuj@uco.es</u>

## Introducción

El trabajo que se presenta forma parte de una amplia investigación dirigida al estudio de sólidos a base de fósforo, vanadio y aluminio y su aplicabilidad como catalizadores de oxidación selectiva de hidrocarburos. En concreto, se muestran los resultados de actividad y selectividad en la reacción de oxidación de o-xileno, en fase gaseosa, de sistemas con diferentes relaciones molares P/V/Al y sometidos a idéntico tratamiento térmico. También se muestra su capacidad para ser reducidos de acuerdo a los resultados obtenidos en experimentos de reducción termoprogramada (TRP). En trabajos anteriores [1,2] se han recogido resultados referentes a la caracterización textural y estructural así como de los centros ácidos y básicos (o redox), empleando la reacción test de descomposición del 2-propanol y experimentos de adsorción de piridina, de estos sistemas. **Experimental** 

Tres sistemas, que se indicarán como AlVPO-I, AlVPO-II y AlVPO-III, se prepararon a partir de las cantidades adecuadas de NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>, reducido con una disolución acuosa de ácido oxálico, AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O y H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85%, en peso) por precipitación con hidróxido amónico, a 0°C y pH=4; mientras que un cuarto sistema, indicado por AlVPO, se preparó de igual forma pero usando como fuente de vanadio, VOCl<sub>3</sub>. Una vez filtrados y lavados con isopropanol, los sólidos se calcinaron, en aire, a 450°C durante 3h. Como referencia se preparó un sólido a base de fósforo y vanadio, VPO, empleando NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> como sal de partida y siguiendo un procedimiento análogo al de los sistemas con aluminio. En la Tabla 1 se muestra la composición química, determinada por ICP-AES, de los diferentes sistemas así como otras propiedades, previamente determinadas [1,2].

| connon caaceron ] |          |         |                           | j temperatura de rec marineco) de rec sistemas. |       |                            |                      |  |  |
|-------------------|----------|---------|---------------------------|---|-------|----------------------------|----------------------|--|--|
|                   | P/(V+Al) | Al/V    | $\mathbf{S}_{\text{BET}}$ | Piridina  |       |                            | TRP                  |  |  |
| Catalizador       | (molar)  | (molar) | (m <sup>2</sup> /g)       | 100°C   | 200°C | H <sub>2</sub><br>(mmol/g) | T <sub>max</sub> (℃) |  |  |
| AlVPO-450         | 0.95     | 1.06    | 19.8                      | 15.5  | 6.7   | 1.6                        | 514                  |  |  |
| AlVPO-I-450       | 0.72     | 2.32    | 17.7                      | 9.9   | 5.6   | 1.0                        | 432, 500, 533        |  |  |
| AlVPO-II-450      | 0.69     | 0.93    | 4.3                       | 2.6   | -     | 2.0                        | 508, 574             |  |  |
| AlVPO-III-450     | 0.51     | 0.32    | 1.9                       | -   | -     | 3.0                        | 505-549, 587-640     |  |  |
| VPO-450           | 0.78     | -       | 1.8                       | _   | -     | 2.8                        | 519-688, 691-752     |  |  |

Tabla 1.- Composición química, área superficial, acidez frente a piridina y resultados de termorreducción programada (hidrógeno consumido y temperatura de los máximos) de los sistemas.

Las reacciones de oxidación de o-xileno se llevaron a cabo en un reactor tubular de lecho fijo y flujo continuo, a presión atmosférica. El análisis de la alimentación y de los productos se realizó en línea por CG empleando un cromatógrafo equipado con dos detectores, FID y TCD, en paralelo. Los compuestos detectados por FID fueron separados en una columna capilar de metilpolisiloxano, mientras que para los analizados por TCD se emplearon dos columnas empaquetadas en serie, Porapack-Q y Tamiz Molecular 5Å. El catalizador (W=100 mg, <0.149 mm) fue sometido a un pretratamiento, a la temperatura de reacción, durante 1 h bajo un flujo de N<sub>2</sub> de 30 cm<sup>3</sup>/min. La evaluación catalítica de los sólidos se realizó a "condiciones estándar": temperatura de reacción,

T=315°C, alimentación de o-xileno, F=1.2 mL/h; tiempo de contacto, W/F = 0.095 h; flujos de O<sub>2</sub> y He, 60 y 50 cm<sup>3</sup>/min, respectivamente. El análisis por CG-EM del condensado obtenido después de varias reacciones permitió la identificación de los productos. Los valores de Conversion (C) y Selectividad a los diferentes productos (S<sub>i</sub>) se expresan en %molar en base al número de átomos de carbono. En todos los experimentos el balance de carbono fue  $100\pm5\%$ . Los perfiles de TRP de los sólidos se llevaron a cabo en un aparato M icromeritics, con un flujo de 50 cm<sup>3</sup>/min de Ar que contiene un 10% molar de H<sub>2</sub>, en un intervalo de temperatura entre 100-800°C.

## Resultados y Discusión

Con todos los sólidos, a condiciones estándar, los productos principales fueron anhidrido ftálico (AF), ftalida (FD), metilbenzaldehido (MB) y ácido metilbenzoico (MBz), tal como puede verse en la Tabla 2. En algunos casos, se detectaron productos de condensación y dióxido de carbono, siempre en muy pequeñas cantidades. De acuerdo a los valores de conversión y selectividad obtenidos una vez alcanzado el estado estacionario, una hora aproximadamente, Tabla 2, la presencia de aluminio conduce a sistemas más activos, pero igual de selectivos a AF+FD, que los binarios. La actividad es función de la relación Al/V y de la sal de vanadio de partida. Así, el sistema con más aluminio (o menos vanadio) es el más activo junto al obtenido a partir de VOCl<sub>3</sub>. Paralelamente estos sistemas son los más porosos, Tabla 1, los que mayor carácter amorfo presentan y los más activos en la conversión de 2-propanol [2] así como los que tienen más tendencia a reducirse de acuerdo a los resultados de TRP, Tabla 1. Con el tiempo de reacción, los sistemas más activos experimentan una pérdida gradual de actividad de forma que al cabo de las 80h, han perdido un 10% de conversión, Tabla 2, y a las 200h la pérdida es en torno al 20%, no habiendo cambios apreciables en los valores de selectividad. Tras ser sometidos a tratamientos adicionales, formación de coque y flujo de vapor de agua, pierden inicialmente parte de su actividad, que se restablece con el tiempo de reacción, Tabla 2. Este hecho junto a la no modificación de sus propiedades texturales o difractogramas de ravos-X tras los tratamientos, sugeriría un envenenamiento parcial de los centros activos.

|               | Sin tratamiento |    |                    | (              | Condiciones severas" |    |                     | Tratamiento vapor de agua <sup>b</sup> |  |      |                     |                    |
|---------------|-----------------|----|--------------------|----------------|----------------------|----|---------------------|--|--|------|---------------------|--------------------|
| Catalizador   | t               | С  | $S_{MB^{+}MBz} \\$ | $S_{AF^{+}FD}$ | t                    | С  | $S_{\text{MB+MBz}}$ | $S_{AF^{+}\!FD}$                       | t  | С    | $S_{\text{MB+MBz}}$ | $S_{\text{AF+FD}}$ |
|               | (h)             |    | (% molar           | )              | (h)                  |    | (% molar            | )                                      | Tratamiento vapor de a         FD       t       C $S_{MB+MBz}$ $S_A$ (h)       (% molar)       (% molar)         0       1       27       17       3         0       20       27       17       3         1       11.5       10       2         2       18       35       14,5       3         30       23       21       35       4         30       23       21       35       4         30       23       12       35       4         30       23       12       35       4         30       24       17       35       1       21       15       8 | r)   |                     |                    |
| AlVPO-450     | 1               | 52 | 18                 | 79             | 1                    | 18 | 19                  | 70                                     | 1  | 27   | 17                  | 80                 |
|               | 80              | 48 | 18                 | 79             | 22                   | 47 | 17                  | 80                                     | 20   | 27   | 17                  | 80                 |
| AlVPO-I-450   | 1               | 50 | 14                 | 83             | 1                    | 32 | 15                  | 83                                     | 1  | 11.5 | 10                  | 70                 |
|               | 80              | 43 | 17                 | 82             | 25                   | 36 | 16                  | 82                                     | 18   | 35   | 14,5                | 83                 |
| AlVPO-II-450  | 1               | 23 | 18                 | 78             | 1                    | 10 | 20                  | 55                                     | 1  | 9.3  | 35                  | 40                 |
|               | 80              | 23 | 18                 | 78             | 80                   | 19 | 25                  | 71                                     | 30   | 23   | 21                  | 76                 |
| AlVPO-III-450 | 1               | 23 | 12                 | 84             | 1                    | 19 | 17                  | 76                                     | 1  | 23   | 12                  | 85                 |
|               | 80              | 23 | 18                 | 79             | 18                   | 25 | 17                  | 78                                     | 20   | 24   | 17                  | 79                 |
| VPO-450       | 1               | 20 | 20                 | 78             | 1                    | 22 | 13.5                | 86.5                                   | 1  | 21   | 15                  | 83.5               |
|               | 80              | 18 | 17.5               | 80             | 40                   | 15 | 15                  | 85                                     | 20   | 20   | 16                  | 84                 |

Tabla 2.- Valores de Conversion y Selectividad *a condiciones estándar y a diferentes tiempos*, una vez sometidos a tratamientos, de formación de coque o de vapor de agua, o en ausencia de ellos.

 $^{a}$ T=380°C y, al menos, 24 h de reacción;  $^{b}$ F<sub>H20</sub>=3 mL/h durante 1/2 h.

Subvencionado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología y Fondos Feder, a través del proyecto BQU2001-2605, y por la Consejería de Educación y Ciencia (Junta de Andalucia).

## Referencias

1. F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, M.T. Siles, Stud. Surf. Sci. Catal., 130 (2000) 803.

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.

## DESHIDROGENACIÓN DE PROPANO EN UN REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO DE DOS ZONAS

Gascón, J.; Téllez, C.; Herguido, J.; Menéndez, M. Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente. Universidad de Zaragoza.

Los estudios de mercado [1] demuestran la necesidad de desarrollar la obtención de propileno, en procesos distintos de los utilizados para la producción de etileno. Se han propuesto varias posibilidades de producción industrial de propileno (deshidrogenación oxidativa, metátesis...), pero en la actualidad, la deshidrogenación catalítica parece el proceso más factible.

La desactivación por coque es un problema común a todos los procesos de deshidrogenación no oxidativa, lo que provoca la necesidad de regeneración del catalizador, sea de manera continua o discontinua. Otro gran problema asociado a los reactores industriales de deshidrogenación deriva de las dificultades para proporcionar la ingente necesidad de calor requerida por la reacción química. En este trabajo se propone un sistema para llevar a cabo la deshidrogenación y la regeneración del catalizador en el mismo reactor que resuelve ambos problemas.



Figura 1: Configuraciones de reacción utilizadas.

El sistema experimental, de escala banco, es similar al empleado en estudios previos en deshidrogenación de butano [2], pero de un tamaño mayor. El reactor es un tubo de acero inoxidable de 6 cm de diámetro interno y 100 cm de longitud. Se han probado dos configuraciones distintas: en la primera, (TZFBR, Figura 1.a), el hidrocarburo se alimenta en el medio del lecho, mientras que en la parte inferior del reactor se introduce una mezcla argon-oxígeno. Se consiguen así dos zonas de reacción claramente diferenciadas, en la parte superior del reactor se produce la deshidrogenación del hidrocarburo, mientras que en la parte inferior se produce la oxidación del coque formado durante la deshidrogenación; la fluidización del catalizador asegura el tránsito de sólido entre ambas zonas. En una segunda configuración (ICFBR, Figura 1.b), se introduce una placa axial de 60 cm con el

objetivo de separar el reactor en dos regiones con secciones de paso de 1/3 y 2/3 del área total. A un lado de la placa se alimenta el hidrocarburo, mientras que la mezcla oxígeno – argón se alimenta por la parte inferior. La diferencia de porosidad entre ambas regiones produce la circulación de catalizador.

En todos los experimentos realizados se ha utilizado un catalizador comercial de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suministrado por Nikki Chemicals. Los experimentos se han realizado entre 525 y 575 °C, cambiando las variables de operación más importantes. En la Figura 2 se muestran los resultados de conversión frente a selectividad obtenidos para ambas configuraciones. Se ha comprobado la posibilidad de operar en estado estacionario en un amplio intervalo de condiciones de operación, necesitando solo una pequeña cantidad de oxígeno alimentada en continuo para regenerar el catalizador. La separación entre zonas es posible: en condiciones adecuadas, que coinciden con las que proporcionan mejor selectividad, no se detecta la presencia de oxígeno en la zona de deshidrogenación. La cantidad de óxidos de carbono obtenida es pequeña, siendo los principales productos de reacción propeno y productos de craqueo. Los rendimientos obtenidos son comparables a los obtenidos en los procesos de deshidrogenación existentes y claramente superiores a los obtenidos en procesos de deshidrogenación oxidativa. Además, la mayor parte de los subproductos son metano y etileno, en vez de óxidos de carbono. La simplicidad de este sistema de reacción, y la operación autotérmica y en continuo suponen una ventaja respecto a otros reactores catalíticos de deshidrogenación.





- J. Cosyns, J. Chodorge, D. Commereuc, B. Torck: "Maximize propylene production" Hydroc. Proces. March 1998, pp 61-66.
- C. Callejas, J. Soler, J. Herguido, M. Menéndez, J. Santamaría: "Catalytic dehydrogenation of nbutane in a fluidized bed reactor with separate coking and regeneration zones". Stud. Surf. Sci. Catal. 130, 2000, pp 2717-2722.

V. González-Peña, M. Grande, C. Márquez-Álvarez, E. Sastre y J. Pérez-Pariente Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC. C/ Marie Curie S/N, Campus Cantoblanco, 28049-Madrid

## Resumen

Se ha estudiado la reacción de hidroisomerización de n-hexano empleando catalizadores preparados a partir de alúminas micro y mesoporosas sintetizadas en presencia de surfactantes no iónicos, con elevada área superficial y alta estabilidad térmica.

## Introducción

La reacción de hidroisomerización de la fracción de parafinas lineales  $C_5$ - $C_7$  en los correspondientes isómeros ramificados, para elevar el índice de octano de esta mezcla, es uno de los procesos que más interés presenta actualmente en la industria del refino y petroquímica [1,2]. Los procesos actuales emplean, fundamentalmente, catalizadores bifuncionales basados en alúminas cloradas, con una función metálica, generalmente Pt [3]. La obtención de alúminas con un tamaño de poro uniforme sería de gran interés para esta aplicación, ya que una de las limitaciones de las alúminas convencionales es su amplia distribución de tamaño de poro. Por otra parte, además de la estructura porosa, la coordinación del aluminio, que determina la acidez superficial y estabilidad térmica, afecta a la actividad de los catalizadores basados en alúmina. Por este motivo, en este trabajo se estudia la reacción de hidroisomerización de una molécula modelo, n-hexano, empleando catalizadores basados en alúminas con propiedades mejoradas en cuanto a la distribución del tamaño de poro y su estabilidad térmica.

## Experimental

Los soportes empleados, alúminas micro y mesoporosas se han sintetizado siguiendo el método descrito en trabajos publicados previamente [4,5]. Los catalizadores fueron preparados mediante impregnación -a volumen de poro- con disolución acuosa de fluoruro amónico y posterior calcinación a 400°C para conseguir contenidos en flúor entre el 5 y el 15% en peso. Posteriormente se incorporó la función hidrogenante -platino- mediante impregnación -a volumen de poro- con disolución acuosa de nitrato de tetraaminplatino(II), variando la cantidad de Pt entre el 0,5 y el 1,0% en peso. Los materiales empleados fueron caracterizados mediante DRX, adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, <sup>27</sup>Al MAS-NMR, espectroscopía FTIR, TEM, ATG y análisis químico.

Las reacciones de hidroisomerización de n-hexano se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo completamente automatizado y controlado por ordenador. Las condiciones de reacción empleadas fueron: temperatura entre 280 y 350°C, presión atomosférica, relación molar  $H_2/n-C_6=5$ , W/F=0,34 g·h·l<sup>-1</sup>. Los análisis de los reactivos y los productos se realizaron en línea mediante cromatografía de gases, y su identificación se hizo con la técnica GC-MS.

## Resultados y Discusión

En este trabajo se ha estudiado el comportamiento catalítico de catalizadores preparados a partir de alúminas micro y mesoporosas sintetizadas en presencia de surfactantes como el Triton X-114, el Tergitol 15-S-9 y el Tergitol 15-S-15.

Se ha optimizado tanto la función ácida (mediante fluoración) como la función hidrogenante (Pt), observándose una relación directa entre la concentración de centros ácidos Brönsted del catalizador





Figura 1. Relación entre la acidez de distintos catalizadores con 0,5%Pt y la conversión de n-hexano y la selectividad a productos de isomerización. (1,2): 5% en peso de flúor, (3-7): 10-15% en peso de flúor. Reacción a 350°C.

Figura 2. Influencia del contenido de Pt de los catalizadores sobre la actividad y selectividad a productos de isomerización. Reacción a 350°C.

(determinada por espectroscopía FTIR de piridina adsorbida) y su actividad y selectividad a productos de isomerización (Figura 1), principalmente monoramificados.

El óptimo balance de la función hidrogenante permite maximizar la selectividad del catalizador hacia los productos de interés (isómeros ramificados). Un exceso de Pt con respecto a la función ácida produce una disminución apreciable de dichos isómeros (Figura 2), debido a la formación de productos de deshidrogenación, especialmente metilciclopentano y benceno, y de hidrogenolisis.

El empleo de agentes complejantes del aluminio en la preparación de los soportes, como la trietanolamina o el acetoacetato de etilo, da lugar a alúminas microporosas con un mayor porcentaje de aluminio tetraédrico en su estructura. Los catalizadores preparados a partir de estos soportes presentan una actividad intrínseca superior a la de los catalizadores preparados a partir de alúminas mesoporosas en las que el alumino se encuentra mayoritariamente en coordinación octaédrica. El tipo de disolvente empleado en la síntesis del soporte o la adición de alguilaminas afectan a la

porosidad y estabilidad térmica del soporte, y tienen un efecto menor en la actividad catalítica.

#### Agradecimientos

A la Dra. T. Blasco por la obtención de los espectros de RMN. A la CICYT (proyecto MAT2000-1167-C02-02), y a CONACyT (México) por el apoyo económico recibido.

- S.T. Sie, Handbook of Heterogeneous Catalysis, eds. G. Ertl , H. Knoezinger y J. Weitkamp, VCH/Wiley (1997) 1998
- [2] I. Maxwell y W.H.J. Stork, Stud. Surf. Sci. Catal., 137 (2001) 747
- [3] Hydrocarbon Proc., 81(11) (2002) 130
- [4] V. González-Peña, C. Márquez-Álvarez, E. Sastre y J. Pérez-Pariente, Stud. Surf. Sci. Catal., 142 (2002) 1283
- [5] V. González-Peña, I. Díaz, C. Márquez-Álvarez, E. Sastre y J. Pérez-Pariente, Microp. Mesop. Mater., 44-45 (2001) 295.

## APLICACIÓN CATALÍTICA DE ZEOLITAS EN LA CONVERSIÓN DE METANOL A HIDROCARBUROS

María A. Aramendía, Victoriano Borau, Aurora José Cruz, César Jiménez,\* José M. Marinas, Rafael Roldán y Francisco J. Romero\* Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Edificio C-3, Campus de Rabanales, Ctra. Nnal. IV-A, Km. 396, 14014 Córdoba

En 1880 Le Bel observó por primera vez la conversión de metanol a hidrocarburos, concretamente a hexametilbenceno y metano, sobre ZnCl<sub>2</sub>.<sup>1</sup> Más recientemente, investigadores de la Mobil encontraron que podía convertirse a gasolina sobre la zeolita ZSM-5.<sup>2</sup> Como el metanol puede obtenerse del gas natural y del carbón, el proceso MTG (metanol a gasolina) no depende del petróleo como material de partida.<sup>3</sup> Esta reacción conduce a una gran variedad de productos, tales como alcanos, alquenos, hidrocarburos cíclicos y compuestos aromáticos.

En este trabajo se exponen los resultados obtenidos en la conversión de metanol a hidrocarburos sobre zeolitas beta, mordenita, USY y ferrierita, adquiridas comercialmente, y se relacionan con sus características estructurales. Su relación Si/Al viene dada entre paréntesis. Los sólidos previamente calcinados a 500 °C fueron utilizados en un reactor microanalítico de pulsos acoplado a un cromatógrafo de gases. La identificación de los productos se realizó mediante espectrometría de masas.

Los resultados obtenidos en la reacción a 400 °C se muestran en la Tabla 1. A esta temperatura, los productos mayoritarios fueron alcanos y compuestos aromáticos.

| hidrocarburos sobre varias zeolitas a 400 °C. |        |        |      |      |      |  |  |  |
|---|--------|--------|------|------|------|--|--|--|
| Draduata                                      | Beta   | Beta   | Beta | MOR  | USY  |  |  |  |
| Producto                                      | (12.5) | (37.5) | (75) | (45) | (30) |  |  |  |
| C <sub>3-</sub>                               | 6.1    | 12.9   | 8.1  | 19.2 | 10.8 |  |  |  |
| Metilpropano                                  | 22.0   | 36.3   | 33.2 | 36.5 | 43.2 |  |  |  |
| 2-Metilbutano                                 | 6.4    | 13.4   | 9.0  | 8.3  | 17.5 |  |  |  |
| 2,3-Dimetilbutano                             | 0.3    | 0.5    | -    | 0.2  | 0.5  |  |  |  |
| 2-Metilpentano                                | 1.7    | 3.6    | 4.9  | 1.5  | 4.5  |  |  |  |
| 3-Metilpentano                                | 0.9    | 1.8    | 2.1  | 0.8  | 2.9  |  |  |  |
| Tolueno                                       | 0.7    | 0.5    | 0.8  | 0.5  | 0.8  |  |  |  |
| Dimetilbencenos                               | 1.3    | 0.9    | 0.9  | 1.6  | 1.6  |  |  |  |
| Trimetilbencenos                              | 3.9    | 3.5    | 1.3  | 4.3  | 3.7  |  |  |  |
| Tetrametilbencenos                            | 12.3   | 10.6   | 7.2  | 9.3  | 5.4  |  |  |  |
| Pentametilbenceno                             | 19.0   | 9.7    | 14.8 | 8.6  | 3.5  |  |  |  |
| Hexametilbenceno                              | 22.3   | 3.1    | 10.8 | 4.6  | 0.8  |  |  |  |

| Tabla 1. | Composición de | los productos (%p) en   | la conversión de metanol a |
|----------|----------------|-------------------------|----------------------------|
|          | hidrocarburos  | sobre varias zeolitas a | 400 °C.                    |

Los valores termodinámicos para algunas de las reacciones indican una gran tendencia del metanol para formar hexametilbenceno y alcanos, así como a la metilación adicional de los bencenos parcialmente metilados. Sin embargo, el penta- y el hexametilbenceno se fragmentan fácilmente para

formar hidrocarburos pequeños, di- y trimetilbencenos. Esto concuerda con otros resultados obtenidos a 300 °C. La distribución de compuestos aromáticos es explicable en términos cinéticos y de tamaño de poro.

La zeolita ferrierita, que posee canales de 10 miembros y menor acidez, también ha sido utilizada en la conversión de metanol. Se ha comprobado que es muy selectiva a olefinas, particularmente  $C_5$  (Figura 1).



Figura 1. Composición del producto en la conversión de metanol a hidrocarburos sobre ferrierita (27.5) a 400 °C.

Aunque la distribución de productos está gobernada por reacciones de interconversión, nuestros resultados sugieren que está fuertemente influenciada por la estructura de la zeolita a través de restricciones estéricas y procesos secundarios, como la transferencia de hidrógeno y la formación de coque. La influencia del compuesto de partida es decisiva, como se pudo comprobar en experimentos con etanol o acetona sobre zeolita beta (Figura 2).



Figura 2. Composición del producto en la conversión de acetona a hidrocarburos sobre zeolita beta (12.5) a 400 °C.

## Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación a la DGI (Proyecto BQU2001-2605), así como a los Fondos Feder y a la Junta de Andalucía.

- 1 G. A. Olah and Á. Molnár, "Hydrocarbon Chemistry", Wiley, New York (1995).
- 2 C. D. Chang and A. J. Silvestri, J. Catal. 47, 249 (1977).
- 3 H. G. Franck and J. W. Stadelhofer, "Industrial Aromatic Chemistry", Springer-Verlag, Berlin (1988).

## HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DEL ÓXIDO DE ESTIRENO: UNA ALTERNATIVA MÁS LIMPIA PARA LA OBTENCIÓN DEL 2-FENILETANOL

# Olga Bergadà<sup>a</sup>, Pilar Salagre<sup>a</sup>, Yolanda Cesteros<sup>a</sup>, Francisco Medina<sup>b</sup> y Jesús E. Sueiras<sup>b</sup> <sup>a</sup>Facultat de Química, <sup>b</sup>Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Química. Universitat Rovira i Virgili. Pl. Imperial Tarraco 1, 43005 Tarragona

El 2-feniletanol es el principal componente del aceite de rosas, responsable de su característico olor y muy apreciado en la industria del perfume. La hidrogenación catalítica del óxido de estireno para la obtención selectiva de este preciado aroma es una reacción que se viene estudiando de forma discontinua desde los años 50 [1], con el objetivo de solucionar los graves problemas medioambientales y de purificación que presentan los métodos actuales de obtención del 2-feniletanol a nivel industrial [2, 3]. Los catalizadores másicos de níquel, paladio y platino mejoran considerablemente su actividad y selectividad con la adición de soluciones básicas al medio de reacción. La disminución de la interacción del oxígeno del estireno con el catalizador al añadir el medio básico justifica la elevada selectividad hacia el 2-feniletanol [4].

En base a los buenos resultados encontrados en la bibliografía utilizando el catalizador Ni-Raney [4] y, para estudiar tanto la influencia de las propiedades superficiales de la fase níquel sobre la reacción, como comprobar el efecto de la adición de un componente sólido con propiedades básicas en el catalizador, en este trabajo se propone la preparación, caracterización y estudio de la actividad catalítica de catalizadores de níquel másicos con diferentes propiedades, así como sistemas Ni-MgO en diferentes proporciones y en los que la MgO nos aportará el medio básico a la reacción.

Las diferencias estructurales de los catalizadores másicos se consiguen mediante variaciones en el proceso de obtención del precursor NiO. Así, se obtienen los precursores directos del NiO, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y Ni<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>, mediante una descomposición térmica controlada del Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O con un flujo de argón o en atmósfera de aire estática, respectivamente. El Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> se calcina a 280°C y 320°C, obteniéndose el NiOA y el NiOB y la especie Ni<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub> se calcina a 320°C, obteniéndose el NiOC. Para la preparación de los precursores mixtos, se utiliza el NiOB mezclado mecánicamente con una magnesia comercial, variando la relación, en peso, NiO:MgO, que es 1:1 para la obtención de NiOMgO y, 4:1 para 4NiOMgO.

La reducción de los precursores catalíticos se realizó con  $H_2$  puro a 250 °C durante 4 horas, obteniéndose los catalizadores NiA, NiB, NiC, NiMgO y 4NiMgO, respectivamente. Los precursores y catalizadores fueron caracterizados mediante diferentes técnicas: XRD, TPR, Fisisorción de N<sub>2</sub>, Quimisorción de H<sub>2</sub>, IR y SEM. Cabe destacar el tamaño de partícula y morfología heterogéneos observados por SEM para los precursores NiOA y NiOB. Por el contrario, tal como se había visto en anteriores trabajos [5] la muestra NiOC presenta partículas octaédricas de tamaño homogéneo (del orden de 1500 Å).

Tabla 1. Resultados obtenidos mediante la técnica de quimisorción de hidrógeno.

| CATALIZADOR                  | NiA | NiB | NiC | 4NiMgO | NiMgO |
|------------------------------|-----|-----|-----|--------|-------|
| Área Metálica (m²/g muestra) | 0.5 | 1.7 | 0.6 | 0.6    | 0.9   |

En todos los catalizadores el NiO está totalmente reducido, observándose que el catalizador con una mayor área metálica es NiB y que la presencia de magnesia durante la reducción del óxido favorece la sinterización (tabla 1).

La reacción de hidrogenación del óxido de estireno fue estudiada en fase líquida, a temperatura ambiente y a 50°C, utilizando en todos los ensayos 0.5 g de fase activa. Los resultados de actividad catalítica a temperatura ambiente para dos de los catalizadores de níquel másicos y para los dos de Ni-MgO se presentan en las gráficas siguientes (figura 1).



Figura 1. Actividad catalítica de los diferentes catalizadores, donde \* indica la conversión. Las selectividades se representan por  $\Diamond$  2-feniletanol,  $\triangle$  estireno,  $\Box$  etilbenceno,  $\bigcirc$  productos de condensación.

• Las características morfológicas y la presencia de magnesia parecen tener un papel importante en la actividad de estos catalizadores.

• Los catalizadores de Ni másicos favorecen la formación de productos de condensación que bloquearían los centros activos y disminuirían su actividad. Este comportamiento aparece acentuado en el NiC. El catalizador NiB, con mayor área metálica, es el más activo.

• Los catalizadores con MgO muestran una elevada conversión. La presencia de MgO evita la formación de productos de condensación de elevado peso molecular y, minimiza la formación de etilbenceno, obteniéndose sistemas que presentan una selectividad del 100% en el producto de interés, el 2-feniletanol.

## Referencias

[1] Wood, T. F., Clifton, N. J.; US Patent 2.524.096, (1950).

[2] Bauer, K., Garbe, D., Surburg, H.; Common Fragance and Flavour Materials, New York, (1990).

[3] Wilson, R., in Kirk Other's Encyclopedia of Chemical Technology Vol. 4, pag. 116, John Wiley & Sons, New York, (1991).

[4] Mitsui, S., Imaizumi, S., Hisashige, M., Sugi, Y., Tetrahedron, 29 (1973) 4093.

[5] Serra, M., Salagre, P., Cesteros, Y., Medina, F., Sueiras, J.E.; Solid State Ionics 134 (2000) 229.

César Jiménez, Francisco J. Romero, Rafael Roldán y José M. Marinas Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Edificio C-3, Campus de Rabanales, Ctra. Nnal. IV-A, Km. 396, 14014 Córdoba

La reacción de hidroisomerización de parafinas ligeras (C5 a C8 principalmente) es llevada a cabo, entre otros catalizadores, con metales nobles, como Pt o Pd, soportados sobre zeolitas.<sup>1</sup> Esta reacción es de gran interés industrial, pues es una de las vías empleadas para incrementar el índice de octano de la gasolina en el proceso de refino del petróleo. El mecanismo de esta reacción transcurre a través de un intermedio olefínico formado por deshidrogenación de un alcano en un centro metálico. Este intermedio se protona en un centro ácido, dando lugar a un carbocatión que puede isomerizarse o sufrir una  $\beta$ -escisión. El progreso de un mecanismo u otro depende en gran medida de parámetros como la difusión de los intermedios a través de los canales zeolíticos o la acidez de estos materiales.

Existen numerosas topologías de zeolitas, con diferentes características en cuanto a geometría de poro (canales de 8, 10 o 12 miembros), dimensionalidad de canales y fortaleza ácida. Esta versatilidad les hace encontrar aplicaciones muy diversas en la industria del petróleo, estando implicadas en un gran número de procesos.<sup>2,3</sup> Por este motivo, un estudio comparativo de estos materiales, en idénticas condiciones de reacción, es especialmente relevante para evaluar su aplicabilidad en una refinería. Para ello, se han realizado estudios de actividad catalítica y de caracterización textural y químico-superficial -determinación de la superficie específica, propiedades ácidas y propiedades de la fase metálica-, que nos permiten establecer correlaciones entre conversión y selectividad y las propiedades citadas de las zeolitas.

Una serie de zeolitas con distintas propiedades ha sido seleccionada para ser probada en la reacción de hidroisomerización de una mezcla de n-hexano (65%), ciclohexano (20%) y n-heptano (15%). Los catalizadores, preparados con platino soportado al 0.5% en peso, son los siguientes (la relación Si/Al se indica entre paréntesis): BEA (12.5), MOR (10 y 45), USY (30), FER (27.5) y ZSM-5 (40). El proceso fue llevado a cabo en fase gaseosa en un reactor de lecho fijo y flujo continuo acoplado a un cromatógrafo de gases (tabla 1).

| Tabla 1. Actividad catalítica a 275 °C.   |          |          |          |          |          |          |  |  |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|--|--|
| Alimentación: nC <sub>6</sub> (65%), cC <sub>6</sub> (20%) y nC <sub>7</sub> (15%). WHSV = $3.7 \text{ h}^{-1}$ . |          |          |          |          |          |          |  |  |
| T - 275 °C  | Pt / BEA | Pt / MOR | Pt / MOR | Pt / USY | Pt / FER | Pt/ZSM-5 |  |  |
| 1 - 2/3 C   | (12.5)   | (10)     | (45)     | (30)     | (27.5)   | (40)     |  |  |
| Conversión (%)  | 50.5     | 6.1      | 14.9     | 13.9     | 4.4      | 45.7     |  |  |
| Selectividad Isómeros   | 86.8     | 55.4     | 73.8     | 98.4     | 98.7     | 75.1     |  |  |

La acidez de estos materiales ha sido determinada mediante desorción térmica programada (DTP) de piridina (figura 1), encontrándose una mayor acidez para BEA (12.5) y MOR (10). Sin embargo, este último catalizador ofrece una conversión baja, debido a una rápida desactivación por formación de coque, que bloquea sus canales unidimensionales.


Figura 1. Curvas de desorción térmica programada (DTP) de piridina de BEA (12.5) (--), MOR (10) (--) y MOR (45) (-.-) (izquierda) y USY (30) (--), FER (27.5) (--) y ZSM-5 (40) (-.-) (derecha).

Para examinar las diferencias existentes en la selectividad hacia isómeros, comparamos resultados obtenidos a la misma conversión -lograda variando la temperatura- (tabla 2). Las zeolitas con poros de 12 miembros (BEA y USY) alcanzan la selectividad más alta, salvo en el caso de la MOR que, aun siendo de 12 miembros, posee un canal unidimensional con "bolsillos laterales" que dificultan la difusión y favorece el craqueo.<sup>4</sup> FER y ZSM-5, de 10 miembros, aportan menor selectividad.

| Tabla 2. Selectividades obtenidas a conversiones similares (aprox. 17-19%). |          |          |          |          |          |  |  |  |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|--|--|--|
|   | Pt / BEA | Pt / MOR | Pt / USY | Pt / FER | Pt/ZSM-5 |  |  |  |
|   | (12.5)   | (45)     | (30)     | (27.5)   | (40)     |  |  |  |
| Temperatura   | 225 °C   | 275 °C   | 275 °C   | 300 °C   | 250 °C   |  |  |  |
| Selectividad Isómeros   | 96.1     | 76.5     | 98.0     | 86.2     | 86.8     |  |  |  |

A la luz de los resultados encontrados en este estudio comparativo, sugerimos que la conversión en este proceso viene dada por la población y fortaleza ácida de un catalizador, mientras que la selectividad está relacionada con la geometría y dimensionalidad de los poros.

## Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación a la DGI (Proyecto BQU2001-2605), así como a los Fondos Feder, a la Junta de Andalucía y a Repsol-YPF.

- 1 M. Belloum, Ch. Travers y J. P. Bournonville, Rev. Inst. Fr. Pétrol. 46 (1991) 89.
- 2 A. Corma, Catal. Letters 22 (1993) 33.
- 3 I. E. Maxwell y W. H. J. Stork, Stud. Surf. Sci. Catal. 58 (1991) 571.
- 4 A. Chica, A. Corma, P. J. Miguel, Catal. Today 65 (2001) 101.

## SISTEMAS DE Pt/MgO COMO CATALIZADORES EN LA REACCIÓN DE CONVERSIÓN DE N-HEXANO

M.A. Aramendía, J.A.Benítez, V.Borau, C. Jiménez, J.M.Marinas, <u>J.M.Porras.</u> J.R. Ruiz y F.J. Urbano.

Departamento de Química Orgánica. Fac. de Ciencias. Universidad de Córdoba. Campus de Rabanales. Edif. C-3. Carretera Nacional IV-A, Km 396. 14014. Córdoba.

Se ha sintetizado una serie de catalizadores depositando platino sobre un soporte de oxido de magnesio. Este óxido de magnesio se ha obtenido por un procedimiento previamente descrito<sup>1</sup> consistente en calcinar en aire a 600°C durante dos horas, un hidróxido de magnesio de procedencia comercial, Mg(OH)<sub>2</sub>, que conduce a la formación de un óxido de magnesio, denominado MgO<sub>s</sub>, que por rehidratación y posterior calcinación conduce a un nuevo óxido de magnesio, denominado MgO<sub>600</sub>. El platino se ha depositado sobre el soporte MgO<sub>600</sub> utilizando el método de impregnación, utilizando como producto de partida el acetilacetonato de platino (II), que denominamos como Pt(acac)<sub>2</sub>. Tras la deposición de platino en el porcentaje deseado, algunos catalizadores fueron reducidos directamente con H<sub>2</sub> a 500°C durante 1 hora (Pt-R) y otros calcinados en aire a 500°C y posteriormente reducidos con H<sub>2</sub> a 500°C (Pt-C/R).

En la tabla 1 se muestran los valores de las propiedades texturales determinadas para el soporte de óxido de magnesio y sus precursores, así como para los catalizadores obtenidos por la deposición de platino sobre él. En la misma tabla se muestran también los resultados sobre la basicidad de los sistemas, determinada por quimisorción de CO<sub>2</sub>. Asimismo, se muestran los resultados de dispersión de los catalizadores estudiados, determinados por quimisorción de hidrógeno usando un método dinámico de pulsos.<sup>2</sup>

| Entrada | Solido                  | S <sub>BET</sub> (m²/g) | d <sub>p</sub> (A) | n <sub>b</sub> (∝mol CO <sub>2</sub> /g) | Relación H/Pt |
|---------|-------------------------|-------------------------|--------------------|--|---------------|
| 1       | Mg(OH) <sub>2</sub>     | 14                      | 204                | 0  |               |
| 2       | MgOs                    | 15                      | 241                | 29                                       |               |
| 3       | MgO <sub>600</sub>      | 116                     | 77                 | 257                                      |               |
| 4       | Pt <sub>0.25</sub> -R   | 99                      | 118                | 214                                      | 22            |
| 5       | Pt <sub>0.50</sub> -R   | 117                     | 101                | 227                                      | 11            |
| 6       | Pt₁-R                   | 103                     | 105                | 175                                      | 26            |
| 7       | Pt₂-R                   | 100                     | 156                | 200                                      | 42            |
| 8       | Pt <sub>0.25</sub> -C/R | 108                     | 86                 | 217                                      | 4             |
| 9       | Pt <sub>0.50</sub> -C/R | 116                     | 107                | 216                                      | 4             |
| 10      | Pt <sub>1</sub> -C/R    | 92                      | 123                | 186                                      | 23            |
| 11      | Pt <sub>2</sub> -C/R    | 104                     | 136                | 200                                      | 59            |

 Tabla 1. Valores de las propiedades texturales, de la basicidad y la dispersión metálica para los sólidos y catalizadores obtenidos.

Respecto a las propiedades texturales, puede observarse que el tratamiento de rehidratación incrementa notablemente la superficie específica del sólido  $MgO_{600}$  respecto a sus precursores. Por otra parte, la deposición de platino no supone una variación significativa de los parámetros texturales, independientemente del método de activación empleado.

En cuanto a la población de centros básicos, se ve notablemente incrementada por el tratamiento de rehidratación del soporte. La deposición del metal hace que disminuya ligeramente.

Para caracterizar estructuralmente tanto los soportes como los catalizadores se ha empleado la técnica de difracción de rayos X (XRD). Se ha observado que el hidróxido de magnesio de partida presenta una estructura tipo brucita, mientras que el sólido calcinado (MgO<sub>s</sub>) y el rehidratado y calcinado (MgO<sub>600</sub>) muestran una estructura tipo periclasa, siendo

este último sólido menos cristalino. En cuanto a los catalizadores se observa que todos ellos, independientemente del porcentaje de Pt y del método de activación empleado, presentan una estructura tipo periclasa altamente cristalina.

La actividad de los catalizadores ha sido ensayada con la reacción de conversión de nhexano. Las experiencias se han realizado en un reactor de flujo continuo acoplado a un cromatógrafo de gases. En todos los casos se han seleccionado las condiciones de reacción para poder trabajar en un rango de conversión total bajo, habiéndose comprobado la ausencia de fenómenos de difusión. Las experiencias se han realizado entre 325 y 450°C, con un caudal de n-hexano de 1,67mL/h y un caudal de hidrógeno de 10,3 mL/min (estimado a 0°C y 1atm de presión), que equivale a una relación molar de  $H_2/n$ -hexano igual a 2.

Para seguir la evolución de la reacción se analizó la conversión on-line cada 12 minutos, hasta un tiempo final de 110 minutos.

En la tabla 2 se muestran los resultados de conversión total y selectividad a productos de craqueo (metano, etano, propano, butano, isobutano y pentano), deshidrogenación (1hexeno, 2-hexeno y 3-hexeno), isomerización (2-metilpentano y 3-metilpentano) y ciclación (metil-ciclopentano, ciclopentano, ciclohexano y benceno) en la reacción de n-hexano. Los resultados que se exponen corresponden a un tiempo de reacción de 62minutos y han sido obtenidos para una temperatura de reacción de 400°C.

 Tabla 2. Conversión total y selectividad a productos de craqueo, deshidrogenación, isomerización y ciclación en la reacción de reformado de n-hexano.

|                         | Conversión | Selectividad(%) |                  |               |           |  |
|-------------------------|------------|-----------------|------------------|---------------|-----------|--|
| Catalizador             | Total      | Craqueo         | Deshidrogenación | Isomerización | Ciclación |  |
| Pt <sub>0.25</sub> -R   | 0.99       | 3.0             | 50.5             | 15.2          | 31.3      |  |
| Pt <sub>0.50</sub> -R   | 1.15       | 2.6             | 63.5             | 12.2          | 21.3      |  |
| $Pt_1$ -R               | 1.51       | 5.3             | 31.1             | 13.2          | 50.3      |  |
| Pt <sub>2</sub> -R      | 4.74       | 8.0             | 13.9             | 22.2          | 55.9      |  |
| Pt <sub>0.25</sub> -C/R | 1.80       | 5.6             | 70.6             | 8.9           | 15.0      |  |
| Pt <sub>0.50</sub> -C/R | 0.94       | 3.2             | 57.4             | 13.8          | 25.5      |  |
| $Pt_1$ -C/R             | 3.68       | 13.6            | 18.8             | 17.4          | 50.3      |  |
| Pt <sub>2</sub> -C/R    | 5.07       | 7.5             | 14.2             | 16.8          | 61.5      |  |

El carácter básico de estos catalizadores conlleva una mayor selectividad hacia productos de deshidrogenación y ciclación, que la que tiene lugar con catalizadores sobre soportes ácidos, destacando la baja selectividad obtenida hacia productos de craqueo.

#### Agradecimiento

Al Plan Nacional de Investigación, Desarrollo e Innovación Tecnológica (Proyecto BQU-2001-2605), a Fondos Feder y a la Consejería de Educación Y Ciencia de la Junta de Andalucía.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> M. A. Aramendía, J. A. Benítez, V. Borau, C. Jiménez, J. M. Marinas, J. R. Ruiz, F. J. Urbano, Langmuir 15 (1999) 1192.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> M. A. Aramendia, V. Borau, C. Jiménez, J. M. Marinas, A. Moreno, Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 106 (1996) 161.

## DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL HERBICIDA FLUROXYPYR SOBRE TiO 2

María A. Aramendía, Victoriano Boráu, Cesar Jiménez, Alberto Marinas, José M. Marinas, <u>José</u> <u>M. Moreno</u>, José R. Ruiz y Francisco J. Urbano.

Departamento de Química Orgánica. Universidad de Córdoba. Edf. Marie Curie. Campus de Rabanales. 14014-Córdoba. Tel.: 957 218638; Fax: 957 212066; E-mail: qolurnaf@uco.es

#### Introducción

El agricultura intensiva conlleva la utilización de una gran cantidad de herbicidas que tras su uso pueden pasar a contaminar aguas corrientes y acuíferos. La fotocatálisis es uno de los métodos de degradación más interesantes y sobre el que se están realizando un gran número de trabajos en los últimos años(1-7). El presente trabajo se centra en la destrucción fotocatalítica del fluoroxypyr, herbicida ampliamente utilizado en agricultura.



Esquema 1.- Estructura del herbicida denominado FLUOROXIPIR Ácido 2-(4-amino-3,5-dicloro-6-fluoro-2-piridiloxi)acético.

## Experimental

La destrucción fotocatalizada del fluoroxypyr se ha llevado a cabo con dióxido de titanio (Degussa P25). Se empleó un fotoreactor con un volumen total de 500 mL con una lámpara de mercurio (125 watts) de Photochemical Reactors LTD. El control de la temperatura se realizó circulando agua termostatizada a 20°C. El volumen de disolución fue 200 mL, con una concentración inicial de herbicida de 40 ppm (salvo que se indique lo contrario).

El análisis de los productos se realizó mediante HPLC con detector UV a una  $\lambda$ = 210 nm. La separación se realizó en régimen isocrático (0.20 mL/min) con 60% agua y 40% acetonitrilo en una columna KROMASIL TR-KR5 C<sub>18</sub> B15CL. Se realizaron las correspondientes rectas de calibrado en el intervalo 0.5-40 ppm, con una correlación de 0.9997.

#### **Resultados y Discusión**

Se realizaron ensayos preliminares que permitieron determinar que a partir de 30 mg de catalizador la velocidad de reacción no depende de la cantidad del mismo (Figura 1). En todos los ensayo se emplearon 50 mg de TiO<sub>2</sub>.

La Figura 2A muestra que el proceso de fotolísis directa (en ausencia de catalizador) no es significativa en nuestras condiciones experimentales. Asímismo, en dicha gráfica se observa el perfil obtenido durante el proceso de adsorción de fluoroxypyr sobre el catalizador en ausencia de luz. La



Figura 1.- Evolución de la velocidad inicial de fotodegradación del fluoroxypyr frente al peso de catalizadaor.



Figura 2.- (A) Procesos de difusión, fotolísis y fotocatálisis de fluoroxypyr en las condiciones experimentales descritas. (B) Ajuste de los datos experimentales a una cinética de orden un medio para cuatro concentraciones diferentes de fluoroxypyr.

mezcla de reacción se agitó magnéticamente tomando muestras a diferentes tiempos. A partir de este perfil se determinó que el equilibrio se adsorción del sustrato se alcanza rápidamente y, como consecuencia, en los siguientes experimentos las mezclas de reacción se agitaron durante 15 minutos, previamente a la fotoexcitación. Finalmente, también se muestra una experiencia fotocatalítica típica, en la que se observa la rápida fotodegradación del fluoroxypyr (75% en menos de 10 minutos de reacción).

Por otro lado, la cinética del proceso de fotodegradación se determinó mediante un método tangencial(6). Los resultados pusieron de manifiesto la evidencia de una cinética de orden un medio (Figura 2B). En todos los casos, el ajuste de  $(Co)^{1/2}$ - $(C)^{1/2}$  frente al tiempo fue satisfactorio. La constante cinética observada ( $k_{obs}$ ) se obtiene multiplicando la pendiente de la recta por 2. Algunos autores sugieren una reacción con reactantes adsorbidos disociativamente como responsable de este tipo de cinética(7).

#### Agradecimientos

Los Autores agradecen el apoyo financiero a la Junta de Andalucía, a la Dirección General de Investigación del Ministerio de Ciencia y Tecnología y a los Fondos FEDER (Proyecto BQU2001-2605).

- 1. Bandala, E. R.; Gelover, S.; Leal, M. T.; Arancibia-Bulnes, C.; Jimenez, A.; Estrada, C. A. Catalysis Today 2002, 76, 189-199.
- 2. Higarashi, M. M.; Jardim, W. F. Catalysis Today 2002, 76, 201-207.
- 3. Krysova, H.; Jirkovsky, J.; Krysa, J.; Mailhot, G.; Bolte, M. Applied Catalysis B: Environmental 2003, 40, 1-12.
- 4. Malato, S.; Blanco, J.; Caceres, J.; Fernandez-Alba, A. R.; Aguera, A.; Rodriguez, A. Catalysis Today 2002, 76, 209-220.
- 5. Tanaka, K.; Reddy, K. S. N. Applied Catalysis B: Environmental 2002, 39, 305-310.
- Vulliet, E.; Emmelin, C.; Chovelon, J. M.; Guillard, C.; Herrmann, J. M. Applied Catalysis B: Environmental 2002, 38, 127-137.
- Marinas, A.; Guillard, C.; Marinas, J. M.; Fernandez-Alba, A.; Aguera, A.; Herrmann, J. M. Applied Catalysis B: Environmental 2001, 34, 241-252.

#### <u>Jiménez Jiménez, José</u>; Rodríguez Castellón, Enrique; Maireles Torres, Pedro; Jiménez López Antonio Dpto. Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga. Campus de Teatinos, Apartado 59, 29071 Málaga. jjiménez@uma.es

En la última década la obtención de materiales mesoporosos mediante el empleo de moléculas de tensoactivo como agente estructurante ha experimentado un gran desarrollo. Esto se debe, sin duda, a las magnificas propiedades texturales que muestran estos materiales, lo que hace que presenten una gran aplicabilidad en el campo de la catálisis y la adsorción.

Mediante la acción estructurante de las moléculas de tensoactivos se pueden obtener fases de geometría laminar (MCM-50), cúbica (MCM-48) o hexagonal (MCM-41) (1). En el caso de las dos últimas, tras la eliminación del tensoactivo (generalmente mediante calcinación) se obtiene un material poroso con elevada superficie específica y una distribución de tamaños de poro estrecha y modulable. Sin embargo, en la fase laminar la eliminación del tensoactivo conlleva el colapso de la estructura y la obtención de un sólido no poroso, lo que ha limitado el empleo y desarrollo de estos materiales, a diferencia de los tipo MCM-48 y sobre todo MCM-41. A pesar de este inconveniente, estas fases laminares pueden ser empleadas como materiales de partida en la obtención de sólidos porosos como son los pilares en sustratos laminares (PLS). Siguiendo esta estrategia, nosotros hemos empleado fosfato de zirconio y fosfato de titanio expandidos con tensoactivos catiónicos para la formación de pilares de óxido de galio en fosfato de zirconio (2) y titanio (3) respectivamente. Por otro lado, arcillas expandidas con tensoactivo han sido empleadas para la formación en el espacio interlaminar de galerías de óxido inorgánico, mediante la hidrólisis y condensación, dirigida por el tensoactivo, del alcóxido correspondiente (4).

En este trabajo presentamos la obtención de un nuevo fosfato de zirconio mesoporoso obtenido mediante la formación de pilares de óxido de silicio, siguiendo esta última estrategia. Se han sintetizado varios materiales, adicionando diferentes relaciones molares TEOS/ P. Los sólidos obtenidos se han nombrado n-SiPPH, donde n indica la relación molar TEOS/P y PPH es el acrónimo de *Porous Phosphate Heterostructure*. Tras eliminar el tensoactivo estructurante mediante calcinación a 550 °C, se han obtenido una serie de materiales porosos con una elevada superficie específica y acidez superficial, que pueden ser empleados como catalizadores sólidos ácidos o adsorbentes.

|                     | d <sub>001</sub> | (Å)   | *S <sub>BET</sub> | **Acidez Superficial |
|---------------------|------------------|-------|-------------------|----------------------|
| Material            | TA               | 550°C | $(m^2 g^{-1})$    | $(\mu mol g^{-1})$   |
| C <sub>16</sub> ZrP | 33               | -     | 22                | -                    |
| 1-SiPPH             | 41               | -     | 371               | 1208                 |
| 3-SiPPH             | 41               | 39    | 496               | 837                  |
| 5-SiPPH             | 42               | 48    | 527               | 642                  |
| 10-SiPPH            | 45               | -     | 497               | 645                  |

<u>Tabla 1</u>: Espaciado basal, superficie específica y acidez superficial para los materiales con diferente contenido en sílice.

\*determinada mediante la isoterma de adsorción de N2 a 77K

\*\* obtenida por desorción termoprogramada de NH3

Como se aprecia, antes de eliminar el tensoactivo estructurante, cada material muestra la señal de difracción  $d_{100}$ . Esta señal se conserva al eliminar el tensoactivo por calcinación a 550 °C, para los materiales 3-SiPPH y 5-SiPPH lo que indica que se mantiene la estructura inorgánica formada por pilares de sílice en el espacio interlaminar. Este hecho se corrobora por la elevada superfície que presentan dichos sólidos, muy superior al del material sin pilares de sílice (C<sub>16</sub>ZrP).

Por otro lado, estos sólidos tienen una elevada acidez superficial, como se aprecia en la Tabla 1, que disminuye al aumentar el contenido en sílice. Esto se puede deber a que la superficie ácida de la lámina de hidrógeno fosfato de zirconio, se tapiza progresivamente de sílice, que al ser menos ácida, hace que disminuya la acidez superficial.

## Bibliografía

- (1) Kresge, C.T. et al. Nature 359, 710-712 (1992)
- (2) Jiménez Jiménez, J et al. Langmuir 13, 2857-2862 (1997)
- (3) Jiménez Jiménez, J. et al Journal of Solid State Chemistry 147, 664-670 (1999)
- (4) Galarneau, A.; Barodawalla, A.; Pinnavaia, T. J. Nature 374, 529-531 (1995)

## CATALIZADORES DE VANADIO SOPORTADOS SOBRE SÍLICE MESOPOROSA PARA LA DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA (DHO) DE PROPANO

## M.G. López Olmo, J. Santamaría González, P. Maireles Torres, R. Moreno Tost, E. Rodríguez Castellón y A. Jiménez López Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía. Facultad Ciencias. Campus Universitario de Teatinos, 29071 Málaga.

Un objetivo importante en el campo de la catálisis es el desarrollo de procesos de mínimo impacto ambiental y de bajo coste, como es la transformación de alcanos ligeros en compuestos oxigenados de alto valor añadido y olefinas mediante oxidación. En este sentido, la investigación dedicada al estudio de la deshidrogenación oxidativa de propano a propeno continúa recibiendo una elevada atención, ya que la formación de agua hace que la reacción sea termodinámicamente favorable. Además es exotérmica, con lo cual se puede disminuir la temperatura de reacción disminuyéndose la formación de coque. Sin embargo, el número de productos de reacción es mayor, incluidos los de oxidación total, y por ello la selectividad hacia la olefina es menor [1].

La extensa investigación llevada a cabo en esta área de la catálisis oxidativa refleja no sólo el interés científico e industrial para buscar alternativas a la deshidrogenación térmica (craqueo) y catalítica, que adolecen de limitaciones energéticas, sino también la complejidad del proceso catalítico. En éste, tanto la interacción entre la superficie del catalizador y la fase gas, como el grado en que el fenómeno de la catálisis homogénea afecta a la sitios activos, juegan un papel importante en la distribución final de los productos de reacción.

En la presente comunicación presentamos los resultados relativos a la síntesis, caracterización y resultados catalíticos en la DHO de propano a propeno, de catalizadores basados en óxido de vanadio soportado sobre sílice mesoporosa dopada con circonio, SiZr5. Este soporte presenta una mayor acidez que una sílice mesoporosa, lo cual favorece la dispersión de la fase activa [2]. Además, el tratamiento térmico a elevada temperatura (800°C) de los catalizadores y el uso de fases activas basadas en Mg-V-O nos va a permitir mejorar el rendimiento en propeno, a la vez que se minimizan los procesos de oxidación total. Los porcentajes de vanadio empleados han oscilado entre 0.5 y 3% en peso, y las relaciones molares Mg/V entre 0.5 y 1.5. Los catalizadores se han caracterizado mediante DRX, adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K, XPS, TPR de H<sub>2</sub> y DTP de NH<sub>3</sub>.

La reacción de DHO de propano se ha estudiado en un microrreactor tubular en forma de U a presión atmosférica. El flujo de alimentación estaba formado por 2.21 cm<sup>3</sup>/min de propano y 27.77 cm<sup>3</sup>/min de aire. Los catalizadores se emplearon sin dilución, y el análisis de los productos de reacción se llevó a cabo usando un cromatógrafo de gases provisto de una columna rellena de sebaconitrilo y FID, mientras que el análisis de  $CO_2$  se efectuó mediante una columna empaquetada Poropack A y TCD. Además se ha evaluado el comportamiento catalítico a temperaturas comprendidas entre 400 y 550°C y velocidades espaciales entre 20000 y 60000 h<sup>-1</sup>.

Los catalizadores obtenidos evidencian una pérdida importante del orden estructural a largo alcance, ya que la señal de difracción del soporte mesoporoso que aparece a bajo ángulo se ensancha o desaparece después de la incorporación de V/Mg y posterior tratamiento térmico a alta temperatura. Sin embargo, las superficies específicas son en todos los casos superiores a 190 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, y el sólido resultante sigue siendo de naturaleza mesoporosa.

El estudio mediante desorción térmica programada de amoniaco de la acidez total de soportes y catalizadores refleja que cuando la sílice mesoporosa dopada con circonio se calcina a 800°C, aunque su  $S_{BET}$  apenas varía (pasa de 666 a 640 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) su acidez total baja drásticamente desde 1208 a 347 µmol NH<sub>3</sub> des. g<sup>-1</sup>, lo que indica que el tratamiento térmico del soporte favorece tanto la condensación de grupos Zr(Si)-OH como la desaparición de sitios ácidos de Lewis asociados a Zr

deficientemente coordinado. Sin embargo, la incorporación de vanadio al soporte y su posterior tratamiento térmico origina catalizadores con una acidez superior a la del soporte tratado en las mismas condiciones, lo que indica que, a pesar de la neutralización de los sitios ácidos del soporte por las especies de vanadio, éstas son responsables en gran medida de la acidez observada.

Un estudio preliminar de estos catalizadores basados en vanadio y magnesio soportados sobre SiZr5 mesoporoso en la reacción de deshidrogenación oxidativa de propano ha mostrado que el mejor método de impregnación de las especies de vanadio y magnesio es mediante impregnación conjunta, así como que el tratamiento térmico a 800°C de los catalizadores y una velocidad espacial de 30000 h<sup>-1</sup> son las condiciones óptimas para obtener los mejores rendimientos de propeno.

Respecto a la influencia de la concentración de vanadio, la Figura 1 muestra que el catalizador con un 2% en peso de V es el que mejores rendimientos a propeno origina en todo el rango de temperaturas de reacción estudiadas, alcanzando un valor de 7.7% con una conversión de propano del 56% a 550°C.



Además, la introducción de magnesio en los catalizadores de vanadio permite mejorar el rendimiento en propeno, concretamente cuando se usa una relación molar Mg/V= 1, correspondiente al pirovanadato  $Mg_2V_2O_7$ , se consiguen valores cercanos al 10% a una temperatura de reacción de 550°C. El comportamiento catalítico de esta familia de catalizadores se puede justificar en función de su acidez y de la reducibilidad de las especies de vanadio

- [1] T. Blasco, J.M. López Nieto, Appl. Catal. A 157 (1997) 117.
- [2] A. Jiménez López, E. Rodríguez-Castellón, P. Maireles-Torres, L. Díaz, J. Mérida-Robles, Appl. Catal. A 218 (2001) 295.

A. Navajas, R. Mallada, C. Téllez, J. Coronas, M. Menéndez y J. Santamaría Departamento de Ingeniería Química y TMA. Universidad de Zaragoza. 50009.España. Teléfono: 34-976761153. Fax: 34-976762142, e-mail: iqcatal@posta.unizar.es

La pervaporación es una tecnología en desarrollo que se utiliza para deshidratar compuestos orgánicos, y separar azeótropos y compuestos con puntos de ebullición próximos. Es una combinación de permeación a través de membranas y evaporación y se presenta como alternativa a otros procesos clásicos de separación (ej. destilación) dada su alta selectividad y bajo consumo energético. El proceso de pervaporación puede acoplarse a una reacción para mejorar el rendimiento de la misma por desplazamiento del equilibrio. Así por ejemplo en las reacciones catalíticas de esterificación donde un ácido reacciona con un alcohol para dar como productos un ester y agua:

 $R-COOH + R'OH \iff ROOR' + H_2O$ 

El uso de una membrana hidrofilica que eliminase el agua del medio de reacción desplazaría el equilibrio hacia la formación de productos y con ello se aumentaría el rendimiento. En la actualidad existen membranas zeolíticas comerciales como la zeolita A (Mitsui Engineering & Shipbuilding Co., LTD y Smart Chemical) con las que se obtienen en pervaporación factores de separación cercanos a 10000 y flujos de agua mayores de 1 kg/m<sup>2</sup>·h y por tanto serían idóneas para estos procesos debido a que eliminarían el agua con alta selectividad y son resistentes a altas temperaturas (en oposición a membranas poliméricas). Sin embargo este tipo de zeolitas no son resistentes en medio ácido por lo que en una reacción de esterificación acabarían disolviéndose. En este trabajo se prepararon membranas de mordenita (con un contenido en aluminio menor que la zeolita A) con lo que se preserva el carácter hidrofílico siendo más resistentes a un medio ácido.

Las membranas de mordenita se preparan en soportes cerámicos tubulares mediante síntesis hidrotermal previa siembra de semillas. Los soportes utilizados son cerámicos de  $\alpha$ -alúmina con un tamaño de poro de 1.9 µm. Para la siembra se han utilizado semillas comerciales (0.5 µm, Tosoh Co. H/Mordenite Si/Al=5.1) mediante una técnica de cepillado. La síntesis hidrotermal se lleva a cabo a 180°C y distintos tiempos. El gel tiene la siguiente composición molar: H<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>O:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 80:1:0.38:0.025. Las membranas se han caracterizado por ganancia en peso, XRD, SEM, permeación en fase gas y pervaporación. La pervaporación se realiza en un sistema experimental descrito anteriormente (1,2) con mezclas agua/etanol (10/90 en peso) a una temperatura de 150 °C.

Se ha optimizado el tiempo de síntesis encontrándose que el mayor factor de separación (310) se obtiene cuando el tiempo de síntesis es de 8 horas con un flujo de agua de  $0.33 \text{ kg/h}\cdot\text{m}^2$ . En el resto de tiempos de síntesis estudiados el factor de separación es alto en torno a 100-150 y el flujo de agua se mantiene en todos los casos estudiados por encima de  $0.2 \text{ kg/h}\cdot\text{m}^2$ . Análisis realizados por XRD directamente sobre el soporte muestran que al cabo de dos horas existe cierto material amorfo con mordenita, este material amorfo desaparece a las 8 horas de síntesis. Las

microfotografías de SEM muestran sobre el soporte de alúmina una capa de 40-70  $\mu$ m de mordenita.

Para mejorar el flujo de estas membranas se ha realizado un post-tratamiento. En la tabla 1 se muestran resultados de pervaporación de membranas antes y después del post-tratamiento. Se observa como se produce una mejora sustancial en cuanto a flujo (flujos similares a las membranas comerciales de zeolita A) y se mantiene o incrementa el factor de separación. La figura 1 muestra como varía el factor de separación y el flujo de agua con el tiempo en una membrana sometida a post-tratamiento. La pérdida en ganancia en peso, XRD, SEM y análisis químico se ha utilizado para analizar la mejora en las membranas de mordenita con el post-tratamiento.

**Tabla 1.** Permeación de nitrógeno (mol/m<sup>2</sup>·Pa·s), ganancia en peso, factor de separación y flujo de agua (kg/m<sup>2</sup>·h) en membranas de mordenita antes y después del post-tratamiento.

|                     | An   | tes del post-tra           | tamient | to   | Des                             | spués del post-tra      | tamien                                | to                    |
|---------------------|--|----------------------------|---------|--|---------------------------------|-------------------------|---------------------------------------|-----------------------|
| Membrana            | Permeación<br>de N <sub>2</sub>                  | Ganancia en<br>peso (mg/g) | FS      | Flujo de<br>agua                           | Permeación<br>de N <sub>2</sub> | Ganancia en peso (mg/g) | FS                                    | Flujo de<br>agua      |
| MOR1                | 7.7E-9   | 10.3                       | 105     | 0.18                                       | 3.6E-8                          | 3.1                     | 300                                   | 0.5                   |
| MOR2                | 4.1E-8   | 9.2                        | 115     | 0.19                                       | 5.3E-9                          | 1.6                     | 170                                   | 0.8                   |
| MOR3                | 9.3E-8   | 10.9                       | 100     | 0.19                                       | 1.5E-6                          | 2.0                     | 85                                    | 1.2                   |
| ictor de separación | 0<br>700<br>600-<br>500-<br>400-<br>300-<br>200- | 20                         | 40      | 60<br>•••••••••••••••••••••••••••••••••••• | 80 100                          |                         | 40<br>0.6<br>0.5<br>0.4<br>0.3<br>0.2 | ijo de agua (kg/h m²) |

Figura 1. Factor de separación y flujo de agua en pervaporación en una membrana de mordenita con post-tratamiento

60

tiempo (h)

 $\dot{80}$ 

100

120

## Agradecimientos

100

 $\dot{20}$ 

 $\dot{40}$ 

Este trabajo ha sido financiado por la comunidad europea a través del proyecto GRD1-1999-10320

- (1) L. Casado, R. Mallada, C. Téllez, J. Coronas, M. Menéndez, J. Santamaría, J. Memb. Sci., in press (2003).
- (2) A. Navajas, R. Mallada, C. Téllez, J. Coronas, M. Menéndez, J. Santamaría, Desalination, 148, 25 (2002).

## OBTENCIÓN DE CO/H2 MEDIANTE REFORMADO CATALÍTICO SECO DE PROPANO

A. Collados, C. Herrera, <u>A. García-Crespillo</u>, M. A. Larrubia, L. J. Alemany Dpto. Ingeniería Química. Facultad de Ciencias. Campus de Teatinos s/n, E-29071 Universidad de Málaga. e-mail: Luijo@uma.es

## Introducción

Una de las alternativas para la producción de gas de síntesis es el Reformado con  $CO_2$  (Reformado Seco) de hidrocarburos de bajo peso molecular con la finalidad de obtener un producto con una apropiada razón  $CO/H_2$  que permita la obtención combustibles líquidos limpios mediante la Síntesis de Fischer-Trospch (FT). Se ha analizado el comportamiento de un conjunto de catalizadores soportados, conteniendo níquel, y en los que éste ha sido parcialmente sustituido por un metal alcalino (bario) con el objetivo de establecer una correlación entre las propiedades geométricas y la actividad global del proceso.

## Experimental

Han sido utilizados dos tipos de alúmina: ácida (a) y neutra (n) (*Alfa Aesar* 150 m<sup>2</sup>/g) a las que se han incorporado los metales mediante impregnación en una única etapa, empleando como precursores Ni(NiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O y Ba(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, manteniendo una carga metálica global de 0'8 át/nm<sup>2</sup>, inferior a la capacidad de dispersión del soporte ( $\cong 8$  át/nm<sup>2</sup>) y, posteriormente, calcinados en aire a 1073 K durante dos horas. Los catalizadores sintetizados se caracterizaron convencionalmente (DRX, UV-Vis-RD y XPS).

Las pruebas de reactividad se realizaron en un reactor diferencial de lecho fijo ( $\phi_i$ =6 mm) isotermo y a presión atmosférica, con una masa de catalizador de 0'2 g y un W/F<sub>C3</sub>  $\cong$ 8 ghmol<sup>-1</sup>, manteniendo una razón de alimentación C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/CO<sub>2</sub>=1/3. Los catalizadores fueron, previamente, activados "*in situ*" a diferente temperatura en CO<sub>2</sub>, registrándose la actividad entre los 673 y 973 K.

#### **Resultados y Discusión**

La etapa de calcinación, anterior a la activación "*in situ*" con CO<sub>2</sub>, no condiciona el comportamiento posterior de los catalizadores si éstos son previamente activados a temperatura no inferior a 873 K. Las características ácidas superficiales del soporte (alúmina ácida>alúmina neutra) favorecen el nivel de conversión global de propano, comportamiento que se mantiene cuando se incorpora el níquel a la formulación del catalizador. La sustitución parcial de níquel por bario (con razón Ni/Ba=1) manteniendo la carga metálica global 0'8 at/nm<sup>2</sup>, valor muy alejado de la capacidad teórica de dispersión de la alúmina ( $\cong$ 8at/nm<sup>2</sup>), provoca un reajuste de las propiedades superficiales y electrónicas, que inducen cambios en la distribución de los productos que abandonan el reactor.

Para el caso del catalizador 0'4Ni-0'4Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(a) se registra una disminución de la conversión de propano y de CO<sub>2</sub>, aumentando la producción de CO frente a la de Hidrógeno. Cuando el soporte es alúmina neutra se registra el comportamiento contrario: favoreciendo la selectividad a H<sub>2</sub> frente a la de CO; alcanzándose una razón H<sub>2</sub>/CO, como cociente de rendimiento, cercana a 4.

El análisis comparativo con el sistema no soportado (Ni-Ba másico) manteniendo la relación atómica Ni/Ba=1, indica que se favorece la producción de CO<sub>2</sub> y algunos productos de condensación, quedando retenidos sobre la superficie catalítica, provocando una severa disminución de la conversión registrada de los productos alimentados.





Condiciones de reacción: P=1 atm, T = 973K,  $C_3H_8/CO_2=1/3$ 

De los resultados obtenidos se puede concluir que el uso de propano permite la reducción de la temperatura del proceso de reformado y que la distribución de los productos de reacción (básicamente, H<sub>2</sub>, CO y coque) está severamente influenciada por las características superficiales del soporte y que la razón metal-metal, además del grado de dispersión, condicionan la movilidad electrónica en el catalizador.

## DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE PROPANO A PROPENO SOBRE CATALIZADORES CrO<sub>x</sub>/MCM-41

D. Fuentes Perujo, J. Santamaría González, E. Rodríguez Castellón, P. Maireles Torres y A. Jiménez López

Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias. Universidad de Málaga. Campus Teatinos. 29071 Málaga (España)

La deshidrogenación oxidativa de propano (DHO) es un proceso catalítico muy interesante para la síntesis de propeno, ya que permite trabajar a más bajas temperaturas que la deshidrogenación pura. Sin embargo, sigue planteando problemas relacionados con los bajos rendimientos en propeno [1]. Esta olefina cuenta con una gran demanda y en la actualidad su uso más importante está dirigido hacia la industria petroquímica; así, a partir de propeno se sintetizan numerosos compuestos químicos, entre los cuales cabe destacar el polipropileno, empleado para la obtención de distintos materiales plásticos.

El uso principal del propano va encaminado a combustible doméstico, por lo que un uso más ventajoso de este alcano, sería como sustituto de propeno en los procesos industriales de obtención de derivados oxigenados, lo que supondría partir de una materia prima mucho más económica, debido a su gran abundancia y disponibilidad en el crudo (fracción LPG) y en menor medida en el gas natural. Esto justifica el gran interés despertado en los últimos años hacia la deshidrogenación de alcanos [2-3].

En la presente comunicación se presentan los resultados relativos a la caracterización y actividad catalítica en la DHO de propano de catalizadores basados en óxido de cromo soportados sobre aluminosilicatos mesoporosos de tipo MCM-41.

Como soporte se ha empleado un aluminosilicato mesoporoso, de tipo MCM-41 (relación molar Si/Al= 25), que presenta una alta área superficial específica y distribución de poros uniforme en rango de los mesoporos. Los catalizadores se han preparado por impregnación a humedad incipiente del soporte con una disolución acuosa de acetato básico de cromo, y lo contenidos en cromo han variado entre 0.5 y 3% en peso. Después de la etapa de impregnación, los sólidos se secaron en estufa a 60°C y se calcinaron a 550°. Los catalizadores se han caracterizado mediante DRX, adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K, espectrofotometría UV-visible de Reflectancia Difusa, RTP-H<sub>2</sub>, DTP-NH<sub>3</sub> y XPS.

La reacción de DHO de propano se ha realizado en un microrreactor tubular en forma de U a presión atmosférica, con un flujo de alimentación formado por 30 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> propano/aire (1:12.6 vol/vol), a temperaturas de reacción entre 350 y 550°C. Los catalizadores se emplearon sin dilución, y el análisis de los productos de reacción se llevó a cabo usando un cromatógrafo de gases provisto de una columna rellena de sebaconitrilo y FID, mientras que el análisis de CO<sub>2</sub> se efectuó mediante una columna empaquetada Poropack A y TCD.

La técnica de difracción de rayos X (DRX) nos desveló la buena dispersión del óxido de cromo en las muestras, ya que los difractogramas sólo presentaron la reflexión  $d_{100}$  típica de los materiales tipo MCM-41 a bajo ángulo, no observándose en ningún caso picos debidos a la presencia de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Los datos de adsorción-desorción de  $N_2$  indican que el área superficial específica va disminuyendo conforme aumenta el contenido de cromo; sin embargo, la acidez superficial aumenta con el contenido en metal, como reflejan los valores de desorción térmica programada (DTP) de amoniaco (Tabla 1).

|                                 | MCM-41 Si/Al= 25 | Cr 0.5% | Cr 1% | Cr 2% | Cr 3% |
|---------------------------------|------------------|---------|-------|-------|-------|
| $S_{BET} (m^2/g)$               | 758              | 685     | 663   | 607   | 553   |
| Acidez superficial              | 525              | 943     | 1097  | 1389  | 1412  |
| (µmoles NH <sub>3</sub> /g cat) |                  |         |       |       |       |

Tabla 1. Valores de área superficial específica y acidez superficial del soporte y catalizadores.



Figura 2. Variación del rendimiento a propeno para los catalizadores de Cr en función de la temperatura.

En la Figura 2 se observa que conforme aumenta la temperatura de reacción aumenta el rendimiento a propeno, alcanzando a 550°C un valor máximo cercano al 7%. En esta zona se encuentra una correlación entre el contenido en cromo, la acidez superficial de las muestras y los valores de rendimientos obtenidos, pues a medida que aumenta el contenido en cromo, mayor acidez superficial presenta el catalizador y mayores rendimientos se consiguen. Así pasamos del catalizador 0.5%Cr con menor acidez con un rendimiento cercano al 6%, al catalizador con mayor contenido en metal, SiAl3Cr, con la mayor acidez con un rendimiento del 7%. Estos valores son superiores a los obtenidos en la DHO de propano sobre catalizadores basados en óxido de cromo soportado sobre sílice mesoporosa [4].

- 1.- H.H. Kung, Adv. Catal. 40 (1995) 1.
- 2.- T. Blasco, J.M. López-Nieto, Appl. Catal. A 157 (1997) 117.
- 3.- F. Cavani, F. Trifirò, Catal. Today 51 (1999) 561.
- 4.- J. Santamaría González, J. Mérida-Robles, M. Alcántara Rodríguez, P. Maireles-Torres, E. Rodríguez-Castellón y A. Jiménez-López, Catal. Letters 64 (2000) 209.

## SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITAS SOBRE MONOLITOS DE CORDIERITA

M.A. Ulla<sup>1</sup>, R. Mallada, J. Coronas, L. Gutiérrez<sup>1</sup>, E. Miró<sup>1</sup>, J. Santamaría Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente. Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza. 50009 Zaragoza. <sup>1</sup>INCAPE, Santiago del Estero 2654, 3000 Santa Fe, Argentina

#### Introducción

Los catalizadores de automoción para la eliminación de contaminantes; reducción selectiva de  $NO_x$ , combustión catalítica y eliminación de olores, consisten en un soporte monolítico cerámico o metálico sobre el que se deposita el material catalíticamente activo. La deposición se suele llevar a cabo mediante técnicas de inmersión recubrimiento, que tienen la desventaja de que el material puede desprenderse fácilmente con las vibraciones. Una alternativa es la síntesis directa de los materiales sobre estos soportes. Las síntesis hidrotermal de zeolitas, ya estudiada sobre una gran variedad de soportes para múltiples aplicaciones, es una buena opción. En este trabajo se estudia la síntesis de ZSM-5 sobre monolitos de cordierita y la influencia de la relación Si/Al, sobre la morfología de las capas sintetizadas. Esta relación Si/Al además tendrá una influencia posterior en la capacidad de intercambio y las propiedades catalíticas del material.

#### Experimental

En este trabajo se han empleado monolitos de cordierita (2 MgO-2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5SiO<sub>2</sub>). El crecimiento de las capas de ZSM-5 se ha llevado a cabo mediante dos tipos de síntesis: i) síntesis hidrotermal directa ii)siembra del sustrato con semillas nanometricas de zeolita y posterior crecimiento secundario. La siembra se realizó sumergiendo los soportes en la disolución coloidal de semillas y posteriormente secándolos al aire durante tres horas, este proceso se repitió tres veces. La ganancia en peso después de la siembra fue de 3-4%.

Se prepararon tres geles con distintas relaciones Si/Al (100, 35 y 14), con las composiciones que se detallan en la tabla 1, en la misma se recogen también las condiciones de síntesis. Los monolitos, envueltos en teflón, se sostienen en una pieza de teflón y se colocan verticalmente con los canales paralelos al eje de un autoclave en el que se añaden 30ml del gel elegido para la síntesis.

|       |                     | Composi |                 | Condici       | ones de sínt | tesis    |      |
|-------|---------------------|---------|-----------------|---------------|--------------|----------|------|
| Si/Al | H <sub>2</sub> O/Si | Na/Si   | Ag. Estruct./Si | Ag<br>Estruat | Temp. (°C)   | Time (h) | Ref. |
|       |                     |         |                 | Estruct.      |              |          |      |
| 100   | 47                  | 0.143   | 0.048           | TPAOH         | 150          | 8        | [20] |
| 35    | 46                  | 0.130   | 0.043           | TPABr         | 185          | 24       | [21] |
| 14    | 46                  | 0.130   | 0.043           | TPABr         | 180          | 24       |      |

Tabla 1. Composición y condiciones para la síntesis hidrotermal de ZSM-5.

Después de la síntesis los soportes se lavan con agua destilada y se sumergen en un baño de ultrasonidos durante 20 minutos para eliminar cualquier material que no esté adherido al soporte. La superficie y la sección transversal de los soportes se caracterizó por microscopia electrónica de barrido. La relación Si/Al fue medida utilizando EDX en un sistema anexo al instrumento SEM. Se realizó difracción de rayos X, DRX, tanto del polvo obtenido en el fondo del autoclave como de la superficie del monolito. Por último la superficie específica tanto de las muestras con zeolita como del soporte virgen, fue analizada mediante BET por adsorción de N<sub>2</sub>.

#### **Resultados y Discusión**

Todos los polvos de zeolita que se recogieron en el fondo del autoclave, en las síntesis con las distintas relaciones Si/Al, presentaron el difractograma correspondiente al patrón de ZSM-5.

## Relación Si/Al=100

Los sustratos en los que se realizó una síntesis hidrotermal directa de la zeolita con relación Si/Al=100, muestran un difractograma en el que se observan los picos correspondientes al sustrato cordierita y la única zeolita presente es la ZSM-5. Las macrofotografías de estos soportes, Figura 1a, muestra una acumulación de cristales de ZSM-5 con el plano a-c orientado de forma preferencial a la superficie, sobre algunos de estos cristales se observan unos segundos cristales "gemelos" que crecen perpendiculares a los primeros. En el caso de los soportes sembrados, se observa una capa policristalina intercrecida, con estructura columnar, orientación c. En la parte superior de esta capa se observan numerosos depósitos de material cristalino, originados probablemente por la nucleación homogénea de partículas de zeolita en la disolución. *Relación Si/Al=35* 

En la difracción de rayos X se observa una menor cristalinidad de las muestras con relación Si/Al=35 respecto a las de relación 100. Las microfotografías, tanto si las muestra fueron sembradas como si no, muestran una capa tipo gel, Figura 1b, con pequeños microcristales embebidos en la misma. Atendiendo a las medidas de BET estas muestras presentan una menor superficie específica. Podemos concluir, que al aumentar la concentración de Al en la solución de síntesis la capa tipo gel que se forma, con una menor cristalinidad, es favorecida. De acuerdo con los resultados presentados por otros autores (24,25, 18, 19), que observan que al aumentar el contenido en Al disminuyen notablemente la velocidad de nucleación y crecimiento. *Relación Si/Al=14* 

En este caso al igual que con la relación Si/Al=35, el aspecto de la capa que se formaba era tipo gel. Una posible respuesta para solucionar este problema podría ser el crecimiento de capas con elevado contenido en Al sobre una capa rica en Si, para favorecer la nucleación en un medio con un menor contenido en Al. Con este propósito se preparó en primer lugar una capa con siembra y posterior crecimiento secundario de relación Si/Al=100 y a continuación una segunda síntesis con un gel de relación Si/Al=14. La macrofotografía de SEM, Figura 1c), d) muestra en este caso una capa continua relativamente homogénea y con una elevada cristalinidad. La difracción de rayos X también corroboran estos resultados. La primera capa de relación Si/Al=100 proporciona un medio rico en Si para la nucleación y crecimiento de la segunda capa de relación Si/Al=14. Li y cols.(3), también preparan capas de zeolita MFI de diferente composición con un proceso de cristalización en dos pasos. En este caso se utilizan siembra sobre sustratos de silicio y de cuarzo.



**Figura 1.** Microfotografías SEM de las muestras estudiadas \*Sobre una capa con relación Si/Al=100.

- J.C. Jansen, J.H. Koegler, H. van Bekkun, H.P.A. Calis, C.M. van den Bleek, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, E.R. Geus, N. van der Puil. *Microp. Mesop. Mat.* 21 (1998) 213.
- 2. R. Lai, Y. Yan, G. R. Gavalas. Microp. Mesop. Mat. 37 (2000) 9
- 3. Q. Li, J. Hedlund, J. Sterte, D. Creaser, A-J. Bons. Microp. Mesop. Mater., 56 (2002) 291.

Marie Larre, Izaskun Barrio, Maialen Sánchez, Mario Montes Grupo de Ingeniería Química, Facultad de Químicas, UPV/EHU Paseo Manuel de Lardizabal 3, 20018 San Sebastián, appmoram@sc.ehu.es

#### Introducción

Dada la creciente preocupación a nivel mundial por el ambiente son cada vez más los métodos de eliminación estudiados en las emisiones de compuestos orgánicos volátiles. La oxidación catalítica es una de las propuestas para la eliminación de estos compuestos. Dentro de ésta, se emplean catalizadores de manganeso en la oxidación total de COVs.

En este trabajo se prepararon catalizadores soportados en una sola etapa a partir de disoluciones coloidales de alúmina, sílica o sílica-alúmina, y de disoluciones de sales precursoras de manganeso: permanganato potásico (KMnO<sub>4</sub>), nitrato de manganeso (Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) y acetato de manganeso (Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>). Estos resultados se aplicaron también a la impregnación por "washcoating" de una espuma cerámica de carburo de silicio.

#### Experimental

La preparación consiste en la mezcla en proporciones 1:1 en volumen de solución coloidal del soporte con la disolución de la sal precursora para obtener catalizadores con un contenido en Mn del 10%. Se emplea agitación para conseguir una mezcla homogénea que gelifica a los pocos minutos y que a continuación se introduce en la estufa a 120°C hasta sequedad. Posteriormente se calcina a 500°C durante 2 horas.

La textura se estudió por adsorción de nitrógeno (Micromeritics ASAP2000), los cambios de fase se siguieron por reducción programada de temperatura (ThermoFinnigan TPDRO1100) y las fases cristalinas formadas por difracción de rayos X (Philips PW 1729). Se estudió la actividad catalítica mediante la reacción de oxidación total de acetona a  $CO_2$  y  $H_2O$ , con un programa de temperatura variando entre 50 y 450°C con una rampa de 2.5°C/min y una concentración de acetona de 525ppm, caudal total 510 ml/min para 200 mg de muestra.

La nomenclatura de las disoluciones coloidales comerciales empleadas y sus características principales se resumen en la siguiente tabla (Tabla 1).

|         | AL20*   | AS30** | SM30** | CL**           | *Nyacol PQ Corp. |
|---------|---------|--------|--------|----------------|------------------|
| soporte | Alúmina | Sílica | Sílica | Sílica-Alúmina | **LUDOX Aldrich  |
| pН      | 4,0     | 9,1    | 10     | 4,5            |                  |
| % peso  | 20      | 40     | 30     | 30             | _                |

Tabla 1-. Características principales de los soportes comerciales empleados en las preparaciones

#### Resultados

A partir de los resultados obtenidos en la comparación de actividades en función de la sal precursora empleada (Figura 1a) la menor temperatura a la que se produce la oxidación total de la acetona es en el caso en el que se ha empleado KMnO<sub>4</sub> como sal precursora en el catalizador.

No se observan diferencias notables en la textura de los catalizadores en función del precursor de manganeso empleado. Teniendo en cuenta los datos obtenidos a partir de las RPT y DRX se

P-110



Figura 1. Curvas de ignición para la oxidación completa de Acetona comparando: a) las distintas sales precursoras empleadas y b) los distintos soportes empleados.

Debido a la mayor actividad en el caso de los catalizadores preparados a partir de KMnO<sub>4</sub>, se estudió la influencia del soporte en esta familia. En la Figura 1b se comparan los distintos soportes empleados en la preparación de catalizadores. Por DRX se observa en todos los casos la presencia de  $K_2Mn_4O_8$  y posiblemente MnO<sub>2</sub>.

La sílica alúmina es la que peor resultados da pero es la única que al mezclarse con la solución de permanganato da un líquido estable no demasiado viscoso adecuado para un "washcoating". Con él se logró preparar un dispositivo sobre una espuma cerámica de SiC de 30ppi (cilindro de 1,6 cm de diámetro y 2,54 cm de longitud). La cantidad de recubrimiento de sílice-alúmina + óxido de manganeso depositada fue de 26,2 mg presentando una superfície de 10,5 m<sup>2</sup>, con un volumen poroso de 0.01 cm<sup>3</sup> y un tamaño equivalente de poro de 5,0 nm. Sometido al mismo test de actividad catalítica presentó una actividad comparable a la del polvo a pesar se corresponder a una cantidad de muestra mucho menor

## Agradecimientos

Los autores agradecen a la UPV/EHU la subvención General a Grupos Consolidados (9/UPV00221.215-14499/2002) y a la empresa Nyacol por el suministro de la alumina AL20. M. Larre agradece al programa Erasmus por su estancia en la UPV/EHU y M. Sánchez agradece al MCyT la beca predoctoral que disfruta.

## Referencias

J.P. Brunelle, Pure Appl. Chem., 50, 9-10 (1978). Y. Teraoka, K. Kanada, S. Kagawa, Appl. Catal. B34 (2001)

## ESTUDIO DE ELECTROCATALIZADORES Pt-Ru/C POR MICROCALORIMETRÍA DE QUIMISORCÍON DE CO

 Yaojun Zhang, <sup>1</sup> A. Maroto-Valiente, <sup>1</sup> I. Rodríguez-Ramos<sup>1</sup> y A.Guerrero-Ruiz<sup>2</sup>
 <sup>1</sup> Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Campus de Cantoblanco, 28049 Madrid, España, irodriguez@icp.csic.es
 <sup>2</sup> Dpto. de Química Inorgánica y Técnica, UNED, Ciudad Universitaria, 28040 Madrid, España, aguerrero@ccia.uned.es

## Introducción

Las pilas de combustible parecen ser los elementos tecnológicos clave para conseguir, a corto plazo, transformar energía química en electricidad de forma menos contaminate. Entre ellas las pilas con electrolitos poliméricos son las que pueden ser aplicadas en el campo de la automoción [1]. El combustible principal que se utilizara es el hidrógeno (una vez se resuelva el problema de su almacenamiento dentro del vehículo), y la principal ventaja de estos sistemas es la limpieza en su funcionamiento, es decir, sus niveles de emisión cero. Tanto el cátodo como el ánodo de estas celdas de combustible se componen de un catalizador de platino sobre un soporte carbonoso, que es donde se producen las reacciones electrolíticas. Además, en los últimos años se esta intentando utilizar aleaciones de PtRu en lugar del Pt, como componente del ánodo, con una doble finalidad: evitar los los efectos de desactivación que produce el CO (que contamina el hidrógeno reactivo cuando este es producido a partir de hidrocarburos) y tratar de abaratar el coste del electrocatalizador. Por tanto, una problemática de los catalizadores de Pt es su envenenamiento por adsorción irreversible del CO, y una posible solución es la adición de Ru. En esta comunicación se presenta un estudio de la interacción del CO con la superficie en una serie de electrocatalizadores PtRu soportados sobre negro de carbón, mediante midrocalorimetría. En principio esta técnica parece optima para poder comprender los fenómenos de envenenamiento superficial que se producen en estos catalizadores.

## Experimental

Se prepararon una serie de electrocatalizadores con porcentajes en peso de 2%Pt, 2%Pt-x%Ru (x = 0.5, 1 y 2) y 2%Ru, soportados en negro de carbón (Vulcan XC 72 Cabot Co.) La preparación de las muestras se llevó a cabo por impregnación incipiente, a partir de disoluciones orgánicas ( $C_6H_6:C_2H_5OH = 4:1$ ) de las correspondientes sales precursoras, con posterior secado a 393 K durante 8 horas. Se utilizó RuCl<sub>3</sub>xH<sub>2</sub>O como precursor para Ru y  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  para Pt. Los catalizadores bimetálicos se prepararon en las mismas condiciones, por coimpregnación. Todas las muestras fueron reducidas en hidrógeno durante 2 horas a 573 K antes de los experimentos de quimisorción. Se determinó la dispersión de centros metálicos en estos catalizadores por quimisorción de hidrógeno y CO, considerando las estequiometrías de adsorción  $M:H_2 = 2$  y M:CO = 1, respectivamente. La medida del calor de adsorción de CO se llevó a cabo a 330 K en un microcalorímetro Tian-Calvet (Setaram C80 II) conectado a un aparato volumétrico de adsorción [2]. Los calores diferenciales, obtenidos de las curvas calorimétricas, y la cantidad adsorbida se midieron simultáneamente para pequeños pulsos de gas CO. Además, para evaluar la reducibilidad de los precursores se llevaron a cabo experimentos de reducción a temperatura programada (5 K/min), con una mezcla de 2% H<sub>2</sub> en He, hasta 1023 K.

## **Resultados y Discusión**

Los valores que se representan en la Tabla 1 muestran claramente como la capacidad para quimisorber hidrógeno es inversamente proporcional con el contenido en rutenio de los catalizadores bimetálicos. Esto estará relacionado con la menor capacidad de quimisorber  $H_2$  que presenta el Ru en comparación con el Pt. Este hecho contrasta con el aumento en la cantidad total de CO quimisorbida, donde se aprecia un moderado incremento al aumentar el contenido de rutenio.

| Catalizador       | Adsorción de H <sub>2</sub> |          | Adsorción de CO  |          | (q <sup>ads</sup> ) <sub>0</sub> | Pt:Ru <sup>1</sup> |
|-------------------|-----------------------------|----------|------------------|----------|----------------------------------|--------------------|
|                   | Nads<br>(µmol/g)            | D<br>(%) | Nads<br>(µmol/g) | D<br>(%) | (kJ/molCO)                       |                    |
| 2%Pt/XC72R 31.2   | 60.9                        | 43.0     | 41.9             | 125      |                                  |                    |
| 2%Pt-0.5%Ru/XC72R | 21.5                        | 28.3     | 43.1             | 28.4     | 124                              | 2:1                |
| 2%Pt-1%Ru/XC72R   | 12.8                        | 12.7     | 44.0             | 21.8     | 124                              | 1:1                |
| 2%Pt-2%Ru/XC72R   | 14.0                        | 9.3      | 68.0             | 22.6     | 112                              | 1:2                |
| 2%Ru/XC72R        | 4.2                         | 4.2      | 62.5             | 31.6     | 109                              |                    |

Tabla 1Valores cantidad total quimisorbida (Nads),<br/>dispersión (D) y calores iniciales de la adsorción de CO

<sup>1</sup> Relación atómica aproximada

Por otra parte el catalizador bimetálico con un 2% de Ru, es el que da lugar a un perfil calorimétrico más parecido al del Ru monometálico (Figura 1). La muestra 2%Pt-1%Ru/XC72R (con relación atómica Pt:Ru ~ 1) es la que presenta unas propiedades intermedias, con tan poca capacidad de quimisorber CO como el monometálico de Pt, y con calores diferenciales de quimisorción de CO tan bajos como los del 2% Ru/XC72R.



Figura 1 Evolución de los calores diferenciales de quimisorción en función de la cubrimiento de CO

- 1 A. S. Arico, S. Srinivasan y V. Antonucci Fuell Cells 1 (2001) 133.
- 2 B. Bachiller-Baeza, I. Rodríguez-Ramos y A. Guerrero-Ruiz Langmuir 14 (1998) 3556.

## PREPARACIÓN DE SOPORTES CATALÍTICOS A PARTIR DE RESIDUOS DE ACERÍAS

M.I. Domínguez, M.A. Centeno y J.A. Odriozola Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla. Universidad de Sevilla-CSIC. Avda. Américo Vespuccio, s/n. 41092 Sevilla

## Resumen

En la actualidad se ha hecho patente la necesidad de eliminar, reciclar o reutilizar los residuos generados en gran número de procesos industriales, entre los que se encuentra la producción de aceros. En el proceso de acería se generan distintos tipos de residuos, principalmente escorias, refractarios consumidos y polvos de humo. Las escorias y los materiales refractarios son residuos inertes producidos en cantidades importantes, cuyo principal destino en la actualidad es el depósito en vertederos de inertes, lo que conlleva gastos de transporte, almacenamiento, etc... Los polvos de humo son residuos peligrosos procedentes de la depuración de gases que deben ser almacenados en depósitos de seguridad o bien vendidos para la recuperación de los metales. En este trabajo se describen dos métodos encaminados a la obtención de soportes catalíticos a partir de residuos de acerías. El primero consiste en la fusión de una mezcla de residuos y un agente expansionante y el segundo en la impregnación de una espuma polimérica con un barro seguida de un tratamiento térmico que conduce a la eliminación de la fracción orgánica y a la sinterización de la estructura cerámica. Se estudian, además, para cada método, como afectan los distintos parámetros de preparación (naturaleza y cantidad de agente expansionante; tamaño, impregnación y secado del esqueleto polimérico; viscosidad del barro de impregnación; composición de la mezcla de residuos; temperatura y tiempo de calentamiento), a las características del producto final (tipo, tamaño y distribución de poros y resistencia mecánica).



Soporte obtenido mediante el método de impregnación.

## CARACTERIZACIÓN DE NANOTUBOS Y NANOFIBRAS DE CARBONO PREPARADAS POR DESCOMPOSICIÓN CATALÍTICA DE ACETILENO EN UN REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO

M. Pérez-Cabero<sup>1</sup>, A. Guerrero-Ruíz<sup>2</sup> e I. Rodríguez-Ramos<sup>1</sup> <sup>1</sup>Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Marie Curie s/n, 28049 Cantoblanco, Madrid, España. <sup>2</sup>Departamento de Química Inorgánica y Técnica, Fac. de Ciencias, UNED, Senda del

rey 9, 28040 Madrid, España.

Desde el descubrimiento de los nanotubos de carbono (CNTs) se vienen desarrollado muy diversas investigaciones sobre sus propiedades y posibles aplicaciones [1]. Sin embargo, el completo potencial de este nuevo material no se conocerá hasta que su síntesis pueda controlarse y optimizarse. Entre los diferentes métodos de síntesis, la deposición química de compuestos orgánicos en fase gas (CVD), y en particular las reacciones de hidrocarburos sobre un catalizador sólido, ha sido destacadas como los métodos más selectivos para la producción de CNTs y los más baratos, ya que proceden a temperaturas menores de 1100 K. En esta comunicación presentamos la síntesis de CNTs por la CVD de acetileno sobre varios catalizadores de Fe/SiO<sub>2</sub>, en un reactor de lecho fluidizado a la temperatura de 973 K [2].

Los catalizadores se prepararon por el método sol-gel, a partir de  $Fe(NO_3)_3.9H_2O$  y de tetraetoxisilano (TEOS), con contenidos másicos de hierro del 2.5, 5, 10 y 29 % (Tabla 1). La caracterización de los catalizadores se llevó a cabo por análisis químico, medidas del área superficial (BET), reducción a temperatura programada (TPR), difracción de rayos-X (XRD) y volumetrías de quimisorción de CO.

| Catalizador | Fe(% en peso) | S <sub>BET</sub> (m²/g) |
|-------------|---------------|-------------------------|
| Α           | 2.3           | 185                     |
| В           | 4.4           | 281                     |
| С           | 8.0           | 255                     |
| D           | 28.5          | 425                     |
|             |               |                         |

Tabla 1. Análisis químicos y áreas superficiales BET para los catalizadores A, B, C y D

Las síntesis de los CNTs se realizaron en un reactor de lecho fluidizado con los catalizadores reducidos in-situ a 723 K. La mezcla de reacción,  $N_2/C_2H_2/H_2$  (580/15/10 ml/min.), fue introducida en el reactor a 973 K durante 60 minutos. El producto final se purificó en tratamiento con HF y HNO<sub>3</sub> para eliminar el material inorgánico. Los productos purificados se caracterizaron por oxidación a temperatura programada (TPO), XRD y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Se ha observado que la cantidad de metal (Fe) en los catalizadores es determinante para las estructuras de los productos de reacción (Fig. 1). Los catalizadores son más activos en la descomposición de acetileno a mayores contenidos metálicos, pero esta actividad da como resultado una menor selectividad a CNTs. De este modo, los catalizadores de mayor contenido en Fe han dado una gran variedad de especies carbonosas, como CNTs, nanofibras de carbono (CNFs), encapsulados metálicos y carbón amorfo, mientras que los de menor contenido metálico han sido muy selectivos, dando exclusivamente CNTs de tamaños muy homogéneos.



Figura 1. Productos de reacción con catalizadores A, B, C y D.

Estos resultados destacan la gran importancia del tamaño de partícula en los catalizadores para la formación de CNTs, y así se apoya el mecanismo de crecimiento propuesto por Baker para fibras de carbono [3], y aceptado mayoritariamente en bibliografía. Además hemos identificado la formación de un intermedio tipo carburo, por XRD, que apoyaría igualmente esta teoría para explicar el crecimiento de los CNTs.

Finalmente podemos destacar que el uso de un reactor de lecho fluidizado, como alternativa para desarrollar la producción de CNTs a gran escala, y evitar además la obstrucción de las líneas por materiales carbonosos y los consiguientes daños, puede ser una alternativa viable para prepararlos en comparación con los convencionales reactores de lecho fijo [4].

- [1] De Jong, K. P., and Geus, J. W., Catal.Rev Sci. Eng. 42, 481 (2000).
- [2] M. Pérez-Cabero, I. Rodríguez-Ramos y A. Guerrero-Ruíz, J. Catal. en prensa.
- [3] Baker, R. T. K., Harris, P. S., Thomas, R. B., and Waite, R. J., J. Catal. 30, 86 (1973).
- [4] Parmon, V. N., Kuvshinov, G. G., Sadykov, V. A., and Sobyanin, V. A., Stud. Surf. Sci. Catal. 119, 677 (1998).

## INFLUENCIA DEL CONTENIDO METÁLICO EN LA ISOMERIZACIÓN DE n-OCTANO SOBRE CATALIZADORES BASADOS EN ZEOLITA BETA AGLOMERADA

P-114

José Luis Valverde, Paula Sánchez, Antonia Fúnez, Juan José Fernández, <u>María J. Ramos</u> Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad de Castilla-La Mancha. Campus Universitario s/n, 13004 Ciudad Real, España. e-mail: mariajesus.ramos@uclm.es

#### Introducción

La actual política medioambiental, está provocando un profundo cambio en la formulación de las gasolinas. Las reducciones impuestas sobre el contenido de aromáticos y compuestos oxigenados, están provocando una merma importante en el índice de octano de las gasolinas, aspecto muy importante puesto que es una medida de la calidad antidetonante de las mismas.

Actualmente, los catalizadores zeolíticos bifuncionales están desarrollando una gran eficiencia en la hidroisomerización de n-parafinas, proceso mediante el cual se obtienen isómeros ramificados que aumentan notablemente el índice de octano. La zeolita beta, debido sobre todo a su gran tamaño de poro y a su estructura tridimensional, permite una fácil difusión de productos y sobre todo, de aquellos que se encuentran más ramificados y que por tanto, son más voluminosos y más susceptibles de craquear. La proporción entre centros ácidos y metálicos resulta primordial en el comportamiento catalítico de los catalizadores bifuncionales, por ello en este trabajo se planteó el estudio de la influencia del contenido de paladio y platino impregnados sobre catalizadores basados en zeolita beta. La mayoría de los procesos industriales, requieren catalizadores que provoquen una reducida pérdida de presión en reactores de lecho fijo. En este sentido todos los catalizadores fueron aglomerados con una arcilla.

#### **Procedimiento experimental**

Se disponía de zeolita beta (Si/Al = 12,5) suministrada en forma amónica por Zeolyst International. La función ácida se obtuvo por calcinación a 550 °C durante 15 h en atmósfera estática de aire. Como aglomerante se eligió la bentonita sódica. Tras el proceso de aglomeración y reincorporación de la función ácida mediante intercambio con NH<sub>4</sub>Cl y nueva calcinación, se incorporó la función metálica, en la cantidad adecuada, mediante la técnica de impregnación. Se prepararon catalizadores variando el porcentaje de metal entre 0 y 1% en peso tanto para paladio como para platino.

La caracterización de los diferentes catalizadores se llevó a cabo mediante las siguientes técnicas: TPD-NH<sub>3</sub> para la medida de la acidez, TPR para determinar el grado de reducción del metal, quimisorción de hidrógeno para determinar la dispersión metálica y adsorción-desorción de nitrógeno para determinar la superficie específica y volumen y área de poros.

La reacción de hidroisomerización de n-octano se llevó a cabo en un reactor Autoclave Engineers (BTRS-Jr) cargado con 1,5 g de catalizador. Tras una reducción previa del catalizador con hidrógeno, se llevó a cabo la reacción propiamente dicha en las siguientes condiciones: 250-400 °C, 10 bar,  $H_2/n-C_8 = 14$  (molar) y velocidad espacial = 10 h<sup>-1</sup>.

## **Resultados y Discusión**

En la Figura 1 se muestra la variación que con el contenido metálico tiene la conversión del n-octano. Se observa como ésta aumenta a medida que lo hace la cantidad de metal tanto para el caso del paladio como para el platino. De acuerdo con el mecanismo bifuncional clásico, debe existir una relación adecuada entre la función metálica y ácida del catalizador para alcanzar el equilibrio entre especies saturadas e insaturadas. Las bajas conversiones observadas para pequeñas cantidades de metal se deben al control de la reacción por parte de la función metálica, lo que genera una cantidad de olefinas insuficiente para un total aprovechamiento de los centros ácidos. En este caso, las olefinas pueden sufrir una o varias transformaciones sucesivas antes de llegar a un centro metálico. De esta forma, aparecen de forma simultánea los productos monorramificados, multirramificados y de craqueo, como productos primarios de reacción.



Figura 1. Variación de la conversión con el contenido metálico (T = 330 °C)

En la Figura 2 se comparan los rendimientos obtenidos para los diferentes productos de reacción para una conversión del 10%. Se observa como al aumentar el contenido metálico disminuye el rendimiento a productos de craqueo, formándose simultáneamente productos mono y multirramificados (normalmente dirramificados). Las olefinas intermedias generadas por la función metálica sufren varias isomerizaciones sucesivas en los centros ácidos antes de ser hidrogenadas, disminuyendo considerablemente el craqueo.

Por último, para altas cantidades de metal, se produce un control por parte de la función ácida, considerándose el catalizador como ideal. La actividad de isomerización por centro ácido es máxima, puesto que todos los centros ácidos están alimentados por las olefinas generadas por la función metálica. Se establece así el mecanismo consecutivo clásico en el cual la reacción de hidroisomerización transcurre a través de sucesivos intermedios mono, di y trirramificados, constituyendo la isomerización de los iones alquilcarbenio, la etapa limitante de la velocidad del proceso.



Figura 2. Variación del rendimiento a isómeros monorramificados, multirramificados y a productos de craqueo, con el contenido metálico, para una conversión del 10%.

1. M.Guisnet, F.Alvarez, G.Giannetto y G.Perot. Catal. Today 1, 415, (1987)

## NÍQUEL SOPORTADO SOBRE SÍLICE MESOPOROSA PURA Y DOPADA CON CIRCONIO COMO CATALIZADORES PARA LA HIDROGENACIÓN DE NITRILOS

A. Infantes-Molina, J. Mérida-Robles, <u>P. Braos García</u>, P. Maireles Torres, E. Rodríguez Castellón y A. Jiménez López Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, 29071 Málaga (Spain)

En los últimos años la hidrogenación de nitrilos se ha convertido en un método alternativo para la obtención de aminas en presencia de catalizadores metálicos soportados. Numerosos estudios<sup>123456</sup> han reflejado la influencia que sobre la selectividad tiene las características ácidas del soporte y el tipo de fase activa utilizada.

En este sentido, Verhaak y col.<sup>4</sup> han estudiado la influencia de la acidez del soporte en los productos obtenidos, quedando demostrado que la basicidad del soporte favorece la formación de aminas primarias. Por otra parte, Braos y col.<sup>7</sup> han observado que los catalizadores de níquel soportados sobre sílice mesoporosa dopada con circonio son muy activos en la hidrogenación de acetonitrilo en fase gas.

En relación a la sal precursora para la preparación de los catalizadores de níquel, la más usada hasta ahora ha sido nitrato de níquel<sup>8</sup>; sin embargo, recientes trabajos han demostrado que el citrato de níquel favorece la dispersión del níquel y, por tanto, el comportamiento catalítico de los catalizadores.

En esta comunicación se presentan los resultados relativos a la caracterización y comportamiento en la hidrogenación de acetonitrilo en fase gas de catalizadores de níquel soportados sobre sílice porosa, usando citrato de níquel como sal precursora. Para ello, se han usado cuatro soportes distintos: MCM-41 sintetizado a temperatura ambiente y en condiciones hidrotermales, Zr-MCM-41 (relación molar Si/Zr= 5)y sílice comercial (Cab-osil® M-5, Fluka,  $S_{BET}=200\pm25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), los cuales se han impregnado utilizando el método a humedad incipiente con disoluciones acuosas de citrato de níquel para conseguir catalizadores con un 5% en peso de Ni. Además, el soporte MCM-41 se ha impregnado, siguiendo el mismo procedimiento, con nitrato de níquel para evaluar la influencia de la sal precursora sobre los resultados catalíticos.

Los materiales se han caracterizado utilizando DRX, RTP-H<sub>2</sub>, medidas de acidez (DTP-NH<sub>3</sub>), adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, DTP-H<sub>2</sub>, quimisorción de O<sub>2</sub> y de H<sub>2</sub>, XPS y TEM.

Para los ensayos catalíticos se han empleado 50 mg de catalizador (tamaño de partícula 0.2-0.3 mm) y una alimentación gaseosa consistente en H<sub>2</sub>-Acetonitrilo con un 6.3 mol% de acetonitrilo. Los gases de salida se analizaron con un cromatógrafo de gases, equipado con un detector de ionización de llama, conectado a la salida del reactor. Los productos obtenidos fueron etilamina (EA), dietilamina (DEA), trietilamina (TEA), metano (CH<sub>4</sub>) y etiletilimina (EEI).

Se ha estudiado la influencia de la temperatura de reacción entre 105 y 135°C, encontrándose que a 135°C se obtiene la máxima conversión y selectividad a EA, con una mínima formación de productos de craqueo. La sal precursora juega un papel importante, ya que los catalizadores preparados a partir de nitrato de níquel sólo dan conversiones en el estado estacionario del 35%, frente al 95% conseguido con el mismo soporte pero utilizando citrato de níquel como sal precursora. La determinación de las propiedades metálicas refleja que en este último catalizador, el níquel presenta un mayor grado de dispersión y mayor superficie metálica. Además, este último catalizador favorece la formación de EA, mientras que el catalizador NiSinit da una alta proporción del intermedio EEI.



En cuanto a la influencia de la acidez del soporte (Figura 2), al disminuir la acidez del soporte aumenta la selectividad hacia la formación de aminas primarias (SiZr5> MCMSi> MCMSihid> SiO<sub>2</sub>), y aumenta la conversión en el estado estacionario, consiguiéndose con los catalizadores de níquel preparados sobre los soportes menos ácidos, MCMSihid y SiO<sub>2</sub>, conversiones en el estado estacionario del 100% y selectividad hacia etilamina superiores al 70%.



Figura 2

## Referencias

<sup>1</sup>K. Weissermel, H.J. Arpe, Industrial Organic Chemistry, Verlag Chemie, Berlin (1978).

<sup>2</sup>M. Grayson, (Ed.), Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol 2, 2<sup>nd</sup> ed., Wiley Intersciences, New York (1983).

- <sup>3</sup>C.V. Rode, M. Arai, M. Shirai, Y.Nishiyama, Appl. Catal. A 148 (1997) 405.
- <sup>4</sup>M.J.F.M. Verhaak, A.J. van Dillen, J.V.Geus, Catal. Lett. 26 (1994) 37.
- <sup>5</sup>F. Medina, R. Dutartre, D.Tichit, B. Coq, N.T. Dung, P. Salagre, J.E. Sueiras, J. Molec. Catal. A: Chemical 119 (1997) 201.
- <sup>6</sup>Y. Huang, V. Adeeva, W.M.H. Sachtler, Appl. Catal. A 196 (2000) 73.
- <sup>7</sup> P. Braos, P. Maireles, E. Rodríguez, A. Jiménez, J. Molec. Catal. A 193 (2003) 185.
- <sup>8</sup> J.T. Richardson, M. Lei, B. Turk, K. Foster, M.V. Twigg, Appl. Catal. A 110 (1994) 217.



# **ÍNDICE POR AUTORES**

| Botella, P.            | <b>O-43</b>  | Caro, C.A.             | P-069        |
|------------------------|--------------|------------------------|--------------|
|                        | P-063        | Carreras Glacial, M.   | P-053        |
| Boveri, M.             | P-025        | Carrié, D.             | <b>O-18</b>  |
| Braos García, P.       | <b>P-044</b> | Carrión, M.C.          | P-042        |
|                        | P-115        | Casado, L.             | P-033        |
| Bringué, R.            | <b>O-16</b>  | Casas, J.A.            | P-022        |
| Burgos, N.             | P-068        |                        | P-056        |
| Busca, G.              | <b>P-046</b> | Castillo, S.           | P-091        |
| Bussi, J.              | P-020        | Castro, M.C.           | <b>O-22</b>  |
| Cabello Galisteo, F.   | <b>O-26</b>  | Cauqui, M.A.           | O-32         |
| Cabot, A.              | <b>P-078</b> |                        | P-032        |
| Cabrera, C.            | P-043        | Cecilia, R.            | <b>P-034</b> |
| Callealta, J.          | P-032        | Centeno, M.A.          | <b>O-27</b>  |
| Calleja, G.            | 0-15         |                        | P-112        |
|                        | P-058        | Cerezo, A.             | P-088        |
|                        | P-059        | Cesteros, Y.           | <b>P-007</b> |
| Calles, J.A.           | P-083        |                        | P-010        |
|                        | <b>P-089</b> |                        | P-016        |
| Calvino Casilda, V.    | P-038        |                        | <b>P-064</b> |
| Calvino, J.J.          | <b>O-25</b>  |                        | <b>P-100</b> |
|                        | P-055        | Chimentao, R.J.        | P-010        |
|                        | P-057        | Cirera, A.             | P-078        |
|                        | P-095        | Collados, A.           | P-107        |
| Campelo, J.M.          | P-013        | Conceiçao Oliveira, A. | <b>P-041</b> |
|                        | P-026        | Concepción, P.         | <b>O-20</b>  |
|                        | P-030        | Conesa, J.C.           | O-25         |
|                        | <b>P-067</b> | Conesa, T.D.           | P-086        |
|                        | <b>P-084</b> | Coq, B.                | <b>P-064</b> |
|                        | <b>P-086</b> | Corma, A.              | O-09         |
|                        | P-096        |                        | 0-11         |
| Campos, I.             | P-039        |                        | <b>O-17</b>  |
| Campos Martín, J.M.    | <b>O-02</b>  |                        | <b>O-20</b>  |
|                        | P-003        |                        | <b>O-21</b>  |
|                        | <b>P-006</b> |                        | O-39         |
|                        | P-050        |                        | <b>O-42</b>  |
|                        | P-071        |                        | P-011        |
|                        | P-085        |                        | <b>P-074</b> |
| Cano Serrano, E.       | P-071        |                        | P-092        |
| Capel Sánchez, M.C.    | <b>P-006</b> | Cornet, A.             | P-078        |
| Carneiro de Araujo, G. | <b>P-041</b> | Coronado, J.M.         | 0-13         |

|                           | <b>P-040</b> | Escola, J.M.          | 0-12         |
|---------------------------|--------------|-----------------------|--------------|
| Coronas, J.               | P-019        |                       | <b>O-22</b>  |
|                           | P-076        | Escribano, V.S.       | P-046        |
|                           | P-078        | Fernández, A.B.       | P-074        |
|                           | P-080        | Fernández, J.J.       | <b>P-114</b> |
|                           | P-081        | Fernández García, M.  | <b>O-25</b>  |
|                           | P-106        | Fernández Ruiz, R.    | <b>O-26</b>  |
|                           | P-109        | Ferrera Escudero, S.  | P-038        |
| Correia dos Santos, D.    | P-041        | Ferruelo, E.M.        | P-004        |
| Cruz, A.J.                | P-099        | Fierro, J.L.G.        | <b>O-02</b>  |
| Cunill, F.                | <b>O-16</b>  |                       | <b>O-04</b>  |
| Daturi, M.                | P-051        |                       | <b>O-06</b>  |
| de la Fuente, G.          | P-081        |                       | <b>O-10</b>  |
| de la Iglesia, O.         | P-019        |                       | <b>O-24</b>  |
| de la Peña O'Shea, V.A.   | <b>O-04</b>  |                       | <b>O-26</b>  |
|                           | <b>P-003</b> |                       | <b>O-41</b>  |
|                           | P-021        |                       | P-003        |
| de las Pozas, C.          | P-053        |                       | P-006        |
| de Lucas, A.              | <b>P-048</b> |                       | P-021        |
| de Rivas, B.              | <b>O-34</b>  |                       | P-050        |
| de Sousa, M.              | P-039        |                       | P-071        |
| Debbagh Boutarbouch, M.M. | P-079        |                       | P-085        |
| Dejoz, A.                 | <b>O-43</b>  | Fité, C.              | <b>O-16</b>  |
| Delgado, J.A.             | P-089        | Fornasiero, P.        | P-057        |
| Delgado, J.J.             | <b>O-32</b>  | Fornés, V.            | <b>P-074</b> |
| Díaz, I.                  | <b>O-03</b>  | Fraile, J.M.          | <b>O-18</b>  |
|                           | P-024        | Franco, R.            | P-055        |
|                           | P-025        | Fresno, F.            | 0-13         |
| Díaz Cabañas, M.J.        | <b>O-39</b>  |                       | <b>P-040</b> |
| Díaz Terán, J.            | P-038        | Fuentes Perujo, D.    | P-108        |
| Díez Sanz, F.V.           | <b>P-008</b> | Fuentes Perujo, I.    | <b>P-044</b> |
|                           | P-066        | Funes, A.             | P-114        |
| do Carmo Rangel, M.       | P-041        | Furió, M.             | <b>O-26</b>  |
| Domine, M.E.              | <b>O-21</b>  | Gabriel T., E.        | <b>P-047</b> |
| Domínguez, M.I.           | P-112        | Galindo, T.           | P-005        |
| Dorado, F.                | P-048        | Gallardo Amores, J.M. | <b>P-046</b> |
| Durán Valle, C.J.         | P-038        | Galtayries, A.        | P-032        |
| Eliche Quesada, D.        | P-042        | Gálvez, M.E.          | <b>O-29</b>  |
|                           | P-045        | Gandía, L.M.          | P-031        |
|                           | P-094        | García, A.            | P-049        |

| García, J.I.           | <b>O-18</b>   | Guillén, Y.            | P-039        |
|------------------------|---------------|------------------------|--------------|
| García, R.             | P-029         | Gutarra, A.            | <b>P-047</b> |
| García, R.A.           | P-005         | Gutiérrez, F.J.        | P-059        |
|                        | <b>P-077</b>  | Gutiérrez, L.          | P-109        |
|                        | P-088         | Gutiérrez Ortiz, J.I.  | <b>O-34</b>  |
| García Arellano, H.    | P-015         |                        | P-018        |
| García Cortés, J.M.    | P-079         |                        | P-062        |
| García Crespillo, A.   | P-107         | Gutiérrez Ortiz, M.A.  | 0-31         |
| García González, E.    | P-063         | Gutiérrez Puebla, E.   | P-003        |
| Garetto, T.F.          | <b>P-087</b>  | Herguido, J.           | P-075        |
| Gascón, J.             | P-097         |                        | <b>P-097</b> |
| Gatica, J.M.           | P-055         | Hernández, P.I.        | P-036        |
|                        | P-057         | Hernández Alonso, M.D. | 0-13         |
| Gil Llambías, F.J.     | <b>O-24</b>   |                        | <b>P-040</b> |
| Gil, A.                | P-031         | Herranz, T.            | P-056        |
| Gómez, J.L.            | <b>O-10</b>   | Herrera, C.            | <b>O-40</b>  |
| Gómez, J.M.            | P-083         |                        | <b>P-060</b> |
| Gómez de Segura, A.    | P-015         |                        | P-061        |
|                        | P-017         |                        | P-107        |
| Gómez Hortigüela, L.   | O-05          | Herrerías, C.I.        | <b>O-18</b>  |
| Gómez Sainero, L.M.    | P-009         | Hidalgo, J.M.          | <b>P-030</b> |
|                        | P-072         | Homs, N.               | <b>O-08</b>  |
| González, E.           | P-053         |                        | <b>O-33</b>  |
| González, F.           | P-002         |                        | <b>O-36</b>  |
| González Calbet, J.M.  | P-063         | Hungría, A.B.          | <b>O-25</b>  |
| González Marcos, M.P.  | 0-31          | Iborra, M.             | <b>O-16</b>  |
| González Peña, V.      | P-027         | Iglesias Juez, A.      | <b>O-25</b>  |
|                        | P-098         | Iglesias, J.           | <b>P-088</b> |
| González Velasco, J.R. | <b>O-34</b>   | Illán Gómez, J.        | P-012        |
|                        | <b>P-01</b> 8 | Illán, M.J.            | <b>O-35</b>  |
|                        | P-062         | Imbert, F.E.           | P-011        |
| Grande, M.             | P-098         | Infantes Molina, A.    | <b>P-044</b> |
| Guerrero Pérez, M.O.   | <b>O-41</b>   |                        | <b>P-054</b> |
|                        | P-061         |                        | P-115        |
| Guerrero Ruiz, A.      | <b>O-07</b>   | Iñarra, B.             | 0-31         |
|                        | P-065         | Izquierdo, J.F.        | 0-16         |
|                        | P-073         | Jalón, F.A.            | P-042        |
|                        | P-111         | Jensen, R.H.           | <b>O-20</b>  |
|                        | P-113         | Jiménez, C.            | <b>P-014</b> |
| Guil, J.M.             | O-33          |                        | <b>P-028</b> |

|                     | <b>P-090</b> | Lin, Z.             | P-076        |
|---------------------|--------------|---------------------|--------------|
|                     | P-099        | Llorca, J.          | <b>O-08</b>  |
|                     | P-101        |                     | <b>O-33</b>  |
|                     | P-102        |                     | <b>O-36</b>  |
|                     | P-103        | Lombardo, E.A.      | P-037        |
| Jiménez Jiménez, J. | P-104        | López, C.           | <b>O-09</b>  |
| Jiménez López, A.   | P-042        | López, C.M.         | P-039        |
|                     | <b>P-044</b> | López, E.F.         | <b>P-046</b> |
|                     | P-045        | López Agudo, A.     | <b>O-24</b>  |
|                     | P-053        | López Cartes, C.    | P-095        |
|                     | P-054        | López Cortés, N.    | P-017        |
|                     | P-094        | López Fonseca, R.   | <b>O-34</b>  |
|                     | P-104        |                     | P-018        |
|                     | P-105        |                     | P-062        |
|                     | P-108        | López Granados, M.  | <b>O-06</b>  |
|                     | P-115        |                     | <b>O-26</b>  |
| Juan, J.            | O-35         | López Martínez, E.  | <b>P-008</b> |
| Kaspar, J.          | P-057        | López Muñoz, M.J.   | <b>O-14</b>  |
| Khatib, S.J.        | P-023        | López Nieto, J.M.   | <b>O-20</b>  |
| Kirm, I.            | <b>P-007</b> |                     | <b>O-43</b>  |
| Krstic, V.          | P-002        |                     | P-063        |
| Kunz, U.            | P-034        | López Olmo, M.G.    | P-105        |
| Labajos, F.M.       | P-035        | López Peinado, A.J. | P-038        |
| Lahoz, R.           | P-081        | Luna, D.            | P-013        |
| Lai, Z.             | P-024        |                     | P-026        |
| Landa, I.           | 0-31         |                     | P-067        |
| Larese, C.          | <b>O-26</b>  |                     | P-084        |
| Larre, M.           | P-110        |                     | P-086        |
| Larrubia, M.A.      | <b>O-40</b>  |                     | P-096        |
|                     | P-043        | Luque, J.           | P-026        |
|                     | P-060        |                     | P-096        |
|                     | P-061        | Luque, R.           | P-067        |
|                     | P-093        | Machado, F.         | P-039        |
|                     | P-107        | Maciel Pereira, M.  | <b>O-08</b>  |
| Latorre, N.         | <b>O-37</b>  | Maira, A.J.         | <b>P-040</b> |
| Lazar, K.           | P-058        | Maireles Torres, P. | P-042        |
| Lázaro, M.J.        | O-29         |                     | <b>P-044</b> |
| León, R.            | P-013        |                     | <b>P-045</b> |
|                     | P-067        |                     | P-053        |
|                     | P-084        |                     | P-054        |

|                     | P-094        | Martínez Arias, A.    | <b>O-25</b>  |
|---------------------|--------------|-----------------------|--------------|
|                     | P-104        | Martínez Huerta, M.V. | <b>O-10</b>  |
|                     | P-105        | Martínez Triguero, J. | P-092        |
|                     | P-108        | Martínez Wichtel, D.  | <b>O-17</b>  |
|                     | P-115        | Martos Calvente, R.   | P-003        |
| Mallada, R.         | P-019        | Marugán, J.           | <b>O-14</b>  |
|                     | P-106        | Mateo, E.             | P-081        |
|                     | P-109        | Maubert, A.M.         | P-036        |
| Malpartida, I.      | P-093        | Mayoral, J.A.         | <b>O-18</b>  |
| Manzano, B.R.       | P-042        | Medina, F.            | <b>P-007</b> |
| Marinas, A.         | <b>P-074</b> |                       | P-010        |
| Marinas, A.         | <b>P-090</b> |                       | P-016        |
|                     | P-103        |                       | <b>P-064</b> |
| Marinas, J.M.       | P-013        |                       | <b>P-100</b> |
|                     | P-014        | Melero, J.A.          | <b>O-23</b>  |
|                     | P-026        |                       | <b>P-049</b> |
|                     | <b>P-028</b> |                       | P-058        |
|                     | P-030        | Melgares, A.M.        | <b>P-004</b> |
|                     | <b>P-067</b> | Melo Faus, F.V.       | O-38         |
|                     | <b>P-084</b> |                       | <b>O-42</b>  |
|                     | <b>P-086</b> | Mendioroz, S.         | O-30         |
|                     | <b>P-090</b> |                       | P-052        |
|                     | <b>P-096</b> | Menéndez, M.          | P-019        |
|                     | P-099        |                       | P-033        |
|                     | P-101        |                       | P-082        |
|                     | P-102        |                       | P-097        |
|                     | P-103        |                       | P-106        |
| Mariscal, R.        | <b>O-26</b>  | Mérida Robles, J.     | <b>P-045</b> |
| Maroto Valiente, A. | P-065        |                       | <b>P-054</b> |
|                     | P-111        |                       | <b>P-094</b> |
| Martínez, A.        | <b>O-09</b>  |                       | P-115        |
|                     | <b>O-39</b>  | Mira, C.              | <b>P-057</b> |
| Martínez, F.        | P-058        | Miranda, B.           | <b>P-066</b> |
| Martínez, M.        | <b>O-27</b>  | Miró, E.              | <b>P-037</b> |
| Martínez, Z.        | P-022        |                       | P-109        |
| Márquez Álvarez, C. | O-03         | Mohedano, A.F.        | P-022        |
|                     | <b>P-027</b> |                       | P-056        |
|                     | P-098        | Molina, R.            | P-058        |
| Martín, J.A.        | <b>O-28</b>  | Moliner, R.           | O-29         |
| Martín Aranda, R.M. | P-038        | Montes de C., C.      | <b>P-069</b> |
|                    | <b>P-070</b> | Pedernera, M.N.           | P-082        |
|--------------------|--------------|---------------------------|--------------|
| Montes, M.         | <b>O-01</b>  | Peluso, A.                | <b>O-01</b>  |
|                    | P-068        | Peña, F.                  | P-020        |
|                    | <b>P-070</b> | Peña, M.A.                | <b>O-10</b>  |
|                    | P-091        | Peraza, K.A.              | <b>P-089</b> |
|                    | P-110        | Pérez, F.R.               | <b>O-30</b>  |
| Monzón, A.         | <b>O-07</b>  | Pérez Alonso, F.J.        | <b>O-06</b>  |
|                    | <b>O-37</b>  | Pérez Cabero, M.          | <b>O-07</b>  |
|                    | <b>P-087</b> |                           | P-113        |
| Morales, G.        | <b>O-23</b>  | Pérez Omil, J.A.          | <b>O-32</b>  |
| Morales, V.        | <b>P-088</b> |                           | P-055        |
| Morán, M.          | P-091        |                           | P-095        |
| Morante, J.R.      | <b>P-078</b> | Pérez Pariente, J.        | <b>O-03</b>  |
| Moreno, J.M.       | P-103        |                           | <b>O-05</b>  |
| Moreno Tost, R.    | P-053        |                           | P-025        |
|                    | P-105        |                           | P-027        |
| Morlanés, N.       | <b>O-38</b>  |                           | P-029        |
| Morselli, L.       | <b>O-12</b>  |                           | <b>P-098</b> |
| Navajas, A.        | P-106        | Pesquera, C.              | <b>P-002</b> |
| Nejar, N.          | P-012        | Picasso Escobar, G.       | P-075        |
| Nemeth, L.T.       | <b>O-20</b>  | Pina, M.P.                | P-033        |
| Nevskaia, D.M.     | P-073        |                           | P-075        |
| Noguera, M.        | P-043        | Pintado, J.M.             | P-032        |
| Ocaña, M.A.        | P-083        |                           | P-095        |
| Odriozola, J.A.    | <b>O-27</b>  | Pistarino, C.             | <b>P-046</b> |
|                    | P-112        | Pizarro, P.               | <b>O-15</b>  |
| Ojeda, J.          | <b>O-24</b>  | Plada, C.                 | P-020        |
| Ojeda, M.          | <b>O-06</b>  | Plou, F.J.                | P-015        |
| Ordeig, O.         | <b>O-16</b>  |                           | P-017        |
| Ordóñez García, S. | <b>P-008</b> | Porras, J.M.              | P-102        |
|                    | P-066        | Portales, C.              | <b>O-27</b>  |
| Orsi, R.           | <b>O-12</b>  | Prato, J.G.               | 0-11         |
| Otero, D.          | <b>P-077</b> |                           | P-011        |
| Palazzi, G.        | <b>O-12</b>  | Quintilla Beroy, A.       | P-075        |
| Palomares, A.E.    | 0-11         | Ramírez, M.C.             | P-043        |
|                    | P-011        | Ramírez de la Piscina, P. | <b>O-08</b>  |
| Paniagua, A.       | P-081        |                           | 0-33         |
| Panizza, M.        | P-046        |                           | <b>O-36</b>  |
| Paredes, B.        | <b>O-22</b>  | Ramos, M.                 | P-005        |
| Pastor, E.         | P-015        | Ramos, M.J.               | P-114        |

| Ramos Moreira, C.         | O-08         |                               | <b>P-084</b> |
|---------------------------|--------------|-------------------------------|--------------|
| Rey, F.                   | <b>O-17</b>  |                               | P-086        |
| Rivera Utrilla, J.        | <b>P-001</b> | Romero, F.J.                  | <b>P-014</b> |
| Rives, V.                 | P-035        |                               | P-099        |
| Rocha, J.                 | P-076        |                               | P-101        |
| Rodríguez, J.J.           | P-022        | Romero, M.                    | <b>O-27</b>  |
|                           | P-056        | Romero, M.D.                  | P-083        |
| Rodríguez, J.M.           | <b>O-12</b>  | Romero, R.                    | P-090        |
| Rodríguez, X.             | <b>P-007</b> | Romero Sarria, F.             | P-051        |
|                           | P-010        | Rosa Brussin, M.              | P-039        |
|                           | <b>P-064</b> | Royo, C.                      | <b>O-07</b>  |
| Rodríguez Castellón, E.   | <b>P-042</b> |                               | 0-37         |
|                           | <b>P-044</b> | Ruette, F.                    | P-039        |
|                           | P-045        | Ruiz, E.                      | P-060        |
|                           | P-053        | Ruiz, J.R.                    | <b>P-028</b> |
|                           | P-054        |                               | P-090        |
|                           | <b>P-094</b> |                               | P-102        |
|                           | P-104        |                               | P-103        |
|                           | P-105        | Salagre, P.                   | <b>P-007</b> |
|                           | <b>P-108</b> | -                             | P-010        |
|                           | P-115        |                               | P-016        |
| Rodríguez Izquierdo, J.M. | <b>O-32</b>  |                               | P-064        |
| Rodríguez Luque, M.P.     | P-055        |                               | P-100        |
|                           | P-095        | Salerno, P.                   | O-30         |
| Rodríguez Ramos, I.       | <b>O-07</b>  |                               | P-052        |
| -                         | P-065        | Sales, J.                     | 0-36         |
|                           | <b>P-073</b> | Salinas Martínez de Lecea, C. | P-012        |
|                           | P-111        |                               | P-079        |
|                           | P-113        | Salla, I.                     | P-016        |
| Rodríguez Reinoso, F.     | <b>O-19</b>  | Sampedro Tejedor, P.          | P-073        |
| Roldán, R.                | <b>P-014</b> | Sánchez, M.                   | P-091        |
|                           | P-099        |                               | <b>P-110</b> |
|                           | P-101        | Sánchez, P.                   | P-114        |
| Román, M.C.               | <b>O-35</b>  | Sánchez Polo, M.              | P-001        |
| Romeo, E.                 | <b>O-07</b>  | Santamaría, J.                | P-019        |
|                           | <b>O-37</b>  |                               | P-033        |
| Romero, A.                | P-048        |                               | P-076        |
| Romero, A.A.              | P-013        |                               | P-078        |
|                           | P-030        |                               | <b>P-080</b> |
|                           | <b>P-067</b> |                               | P-081        |

|                         | <b>P-082</b> |                   | P-100        |
|-------------------------|--------------|-------------------|--------------|
|                         | P-106        | Sun Kou, M.R.     | <b>P-047</b> |
|                         | P-109        | Tancredi, N.      | P-020        |
| Santamaría González, J. | P-053        | Tejero, J.        | <b>O-16</b>  |
| ,                       | P-105        | Téllez, C.        | <b>P-076</b> |
|                         | P-108        |                   | <b>P-097</b> |
| Sanz, O.                | P-068        |                   | P-106        |
| Sanz, R.                | <b>O-15</b>  | Terasaki, O.      | P-024        |
| Sastre, E.              | O-03         | Terreros, P.      | <b>O-06</b>  |
|                         | P-025        |                   | <b>O-10</b>  |
|                         | P-098        | Tichit, D.        | <b>P-064</b> |
| Saussey, J.             | P-051        | Tiscornia, I.     | <b>P-076</b> |
| Sauvanaud, L.           | <b>O-42</b>  | Toribio, P.P.     | P-050        |
| Schoenfeld, H.          | P-034        | Tsapatsis, M.     | <b>P-024</b> |
| Sebastián, V.           | P-076        | Tudela, D.        | 0-13         |
| Seoane, X.L.            | P-009        | Ubieto, T.        | <b>O-37</b>  |
|                         | P-072        | Ulla, M.A.        | P-109        |
| Sepúlveda Escribano, A. | <b>O-19</b>  | Urbano, F.J.      | <b>P-028</b> |
| Serrano, D.P.           | <b>O-12</b>  |                   | <b>P-090</b> |
|                         | <b>O-15</b>  |                   | P-102        |
|                         | <b>P-004</b> |                   | P-103        |
|                         | P-005        | Urbiztondo, M.    | P-033        |
|                         | P-049        | Valencia, S.      | <b>O-21</b>  |
|                         | P-059        | Valverde, J.L.    | <b>P-048</b> |
|                         | P-077        |                   | P-114        |
| Serrano Ruíz, J.C.      | <b>O-19</b>  | van Grieken, R.   | <b>O-14</b>  |
| Sevillano, S.           | P-059        |                   | <b>O-23</b>  |
| Sierraaltta, A.         | P-039        |                   | <b>P-004</b> |
| Siles, M.T.             | P-096        |                   | <b>P-049</b> |
| Solsona, B.             | P-063        |                   | <b>P-088</b> |
| Soria, J.               | 0-13         | Vargas, C.        | P-005        |
|                         | <b>O-25</b>  | Vaultier, M.      | <b>O-18</b>  |
|                         | <b>P-040</b> | Vázquez, M.I.     | <b>O-43</b>  |
| Soussi El Begrani, M.   | P-079        | Vilaseca, M.      | <b>P-078</b> |
| Suárez, S.              | <b>O-28</b>  | Villa de P., A.L. | P-069        |
| Such Basáñez, I.        | P-079        | Vivas, M.         | <b>P-047</b> |
| Sueiras, J.E.           | <b>P-007</b> | Vlachos, D.G.     | P-024        |
|                         | P-010        | Yates, M.         | <b>O-28</b>  |
|                         | P-016        | Yeste, M.P.       | P-032        |
|                         | P-064        |                   | P-095        |

| Zamaro, J.M.  | <b>P-037</b> |
|---------------|--------------|
| Zazo, J.      | P-022        |
| Zhang, Y.     | P-111        |
| Zumárraga, M. | P-015        |

