zaragoza ECAT '11

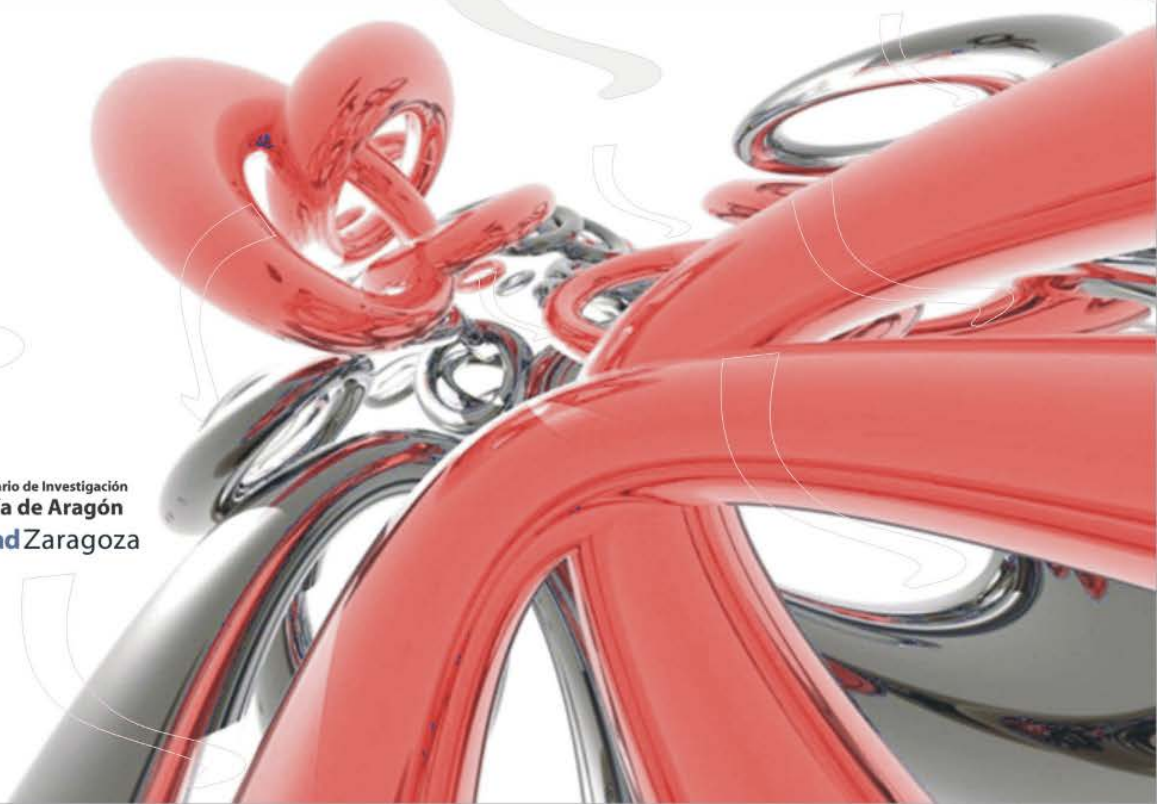
LIBRO DE ACTAS

SECAT 2011

Zaragoza

29 junio - 1 julio 2011

La Catálisis ante las crisis energética y ambiental



Instituto Universitario de Investigación
en Ingeniería de Aragón
Universidad Zaragoza

ACTAS DE LA REUNIÓN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CATÁLISIS

SECAT '11

SECAT ‘11

Zaragoza, 29 de Junio-1 Julio

Reunión de la Sociedad Española de Catálisis

Organizada por

- Universidad de Zaragoza
- Instituto de Carboquímica
- Sociedad Española de Catálisis

Entidades patrocinadoras y colaboradoras

- Ministerio de Ciencia e Innovación
- Diputación General de Aragón
- Compañía Española de Petróleo, CEPSA, S.A.
- Repsol YPF, S.A.

Entidad participante

- PID Eng&Tech

REUNIÓN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CATÁLISIS

Sede de la Reunión

Edificio Betancourt
Campus Rio Ebro
Universidad de Zaragoza

Comité Organizador

Presidente - Miguel Menéndez Sastre, Universidad de Zaragoza
Secretario - Carlos Téllez Ariso, Universidad de Zaragoza

Comité Local:

- Clara Casado Coterillo (INA-UZ)
- Joaquín Coronas Ceresuela (INA-UZ)
- Eva Maria Francés Pérez (I3A-UZ)
- Alberto Gonzalo Callejo (I3A-UZ)
- Javier Herguido Huerta (I3A-UZ)
- Silvia Irusta Alderete (INA-UZ)
- María Jesús Lázaro Elorri (ICB-CSIC)
- Reyes Mallada Viana (INA-UZ)
- Jose Angel Peña Llorente (I3A-UZ)
- María Pilar Pina Iritia (INA-UZ)
- Enrique Romero Pascual (I3A-UZ)
- Jaime Soler Herrero (I3A-UZ)

Representantes de la SECAT

- Juan Ramón Gonzalez Velasco (Presidente SECAT)
- Luis J. Alemany Arrebola (Secretario SECAT)

Escuela de Verano

- Antonio Monzón Bescós (INA-UZ)
- Enrique García Bordeje (ICB-CSIC)
- Eva Romeo Salazar (INA-UZ)

Comité Científico (evaluación de los trabajos)

- Amaya Romero Izquierdo
- Araceli Rodríguez Rodríguez
- Arturo Romero Salvador
- Aurora Santos López

- Avelino Corma Canós
- Carlos Márquez Álvarez
- Carmen Blanco Delgado
- David Serrano Granados
- Enrique Sastre de Andrés
- Félix García-Ochoa Soria
- Fernando Dorado Fernández
- Fernando Rey García
- Francisco Rodríguez Reinoso
- Gabriel Ovejero Escudero
- Guillermo Calleja Pardo
- Javier Bilbao Elorriaga
- Jesús Javier Lázaro Muńoz
- Jesús Santamaría Ramiro
- Joaquín Pérez Pariente
- José Aguado Alonso
- Jose Antonio Calles Martín
- José Antonio Casas de Pedro
- José Antonio González Marcos
- Jose Antonio Mayoral
- José Calvino Gámez
- Jose Luis García Fierro
- Jose Luis Sotelo Sancho
- Jose Manuel López Nieto
- José María Guil Pinto
- Jose María Marinas Rubio
- Juan José Rodríguez Jiménez
- Juan Manuel Campelo Pérez
- Juan Ramón Gonzalez Velasco
- Luis José Alemany Arrebola
- María Angeles Uguina Zamorano
- María Dolores Romero Díaz
- María Pilar González Marcos
- Mario Montes Ramírez
- Narcis Homs Martí
- Paula Sánchez Paredes
- Pilar Salagre Carnero
- Rafael Moliner Álvarez
- Rafael Van Grieken Salvador
- Salvador Ordońez García
- Teresa Blasco Lanzuela
- Vicente Rives Arnau

PRÓLOGO

Las reuniones de la Sociedad Española de Catálisis tienen sus raíces en los encuentros del entonces Grupo Especializado de Catálisis de la Real Sociedad Española de Química realizados en los años 80. En el año 1997 se celebró en Jaca (Huesca) la primera reunión de la recientemente constituida SECAT, y después de haber recorrido diversos grupos de investigación en toda España, vuelve a ser organizada en Aragón.

Desde el comité organizador queremos agradecer la confianza de la Sociedad Española de Catálisis al aceptar nuestra propuesta de organizar de nuevo este importante congreso científico. Os damos la bienvenida la Universidad de Zaragoza, donde vamos a realizar esta Reunión.

A lo largo de los años se ha podido comprobar como el número de investigadores y la calidad de los trabajos presentados ha ido aumentando, mostrando la consolidación de una comunidad científica en el ámbito de la Catálisis que ha sabido estar siempre dispuesta a abordar nuevos retos, para responder a las necesidades de la sociedad. En este momento, en que los retos que suponen la crisis energética y la necesidad de reducir nuestros impactos ambientales son el motor que lleva a buscar nuevas soluciones, resulta evidente que el lema elegido, "La Catálisis ante las crisis energética y ambiental", resulta de total actualidad. Las líneas de investigación en las que están actuando numerosos grupos buscan soluciones a la necesidad de encontrar nuevos procedimientos para la transformaciones energéticas y catalizadores que eliminen los contaminantes producidos o que reduzcan la formación de compuestos indeseados. Confiamos en que durante esta Reunión de la Sociedad Española de Catálisis el intercambio científico ayude a progresar en este camino.

Agradecemos la colaboración de aquellas entidades y empresas que, a pesar de la situación de crisis económica, han hecho posible con su apoyo económico o de medios que SECAT'11 pueda celebrarse con el nivel que se pretende.

Agrademos también a todos los investigadores su participación, que constituye el eje central de esta Reunión, y confiamos en que en logren conjugar el intercambio científico con la intensificación de las relaciones interpersonales, para el avance de la Catálisis y la mejora de la ciencia y las tecnologías en que se aplica.

Zaragoza, 3 de Junio de 2011
El Comité Organizador

CONFERENCIAS PLENARIAS 1

CP-1 STRUCTURING CATALYSTS ON THE NANOSCALE: DESIGNER CATALYSTS IN A GREEN FUTURE

F. Kapteijn, J. Gascón 3

CP-2 COMPLEJOS IRIDIO-FOSFINA: DE LA QUÍMICA ORGANOMETÁLICA A LA CATÁLISIS HOMOGÉNEA

L. A. Oro, E. Sola 5

CP-3 RECENT TRENDS IN NATURAL AND BIO-GAS CONVERSION

L. Dreibine, D. Farrusseng, Y. Schuurman, A.C. van Veen, A.B. Sorokin, C.Mirodatos 7

COMUNICACIONES ORALES 9

O-1 ESTUDIO DE LA ELIMINACIÓN SIMULTÁNEA DE NO_x y SOOT MEDIANTE TECNOLOGÍA NSR CON CATALIZADORES MODIFICADOS

M. Villén, I. S. Pieta, C. Herrera, M.A. Larrubia, L.J. Alemany 11

O-2 ACTIVIDAD Y DURABILIDAD DE LAS FE-ZEOLITAS EN LA OXIDACIÓN DE TRICLOROETILENO

M. Romero-Sáez, D. Divakar, A. Aranzabal, J. A. González-Marcos, J. R. González-Velasco .. 13

O-3 EFECTO SINERGICO DE Pd e In EN CATALIZADORES PdIn-HMORDENITA PARA LA RCS DE NO_x CON CH_4

H. Decolatti, S. Irusta, E. Miró, L. Gutierrez 15

O-4 CERIA Y ÓXIDOS MIXTOS CERIA-ZIRCONIA OBTENIDOS A PARTIR DE DISTINTOS PRECURSORES DE CERIO. APLICACIÓN EN LA OXIDACIÓN CATALÍTICA DE NO A NO_2 Y EN LA COMBUSTIÓN DE CARBONILLA.

N. Guillén, A. Bueno, A. García 17

O-5 COMPORTAMIENTO DE ÓXIDOS DE COBALTO NANOCRISTALINOS EN LA PURIFICACIÓN DE CORRIENTES GASEOSAS CON COMPUESTOS CLORADOS

B. de Rivas, C. Jiménez-González, R. López-Fonseca, J. I. Gutiérrez-Ortiz 19

O-6 OXIDACIÓN PARCIAL DE H_2S SOBRE ÓXIDOS MIXTOS DE Mo

M. D. Soriano, J. M. López Nieto 21

O-7 HIDRODECLORACIÓN CON ARCILLAS PILAREADAS Al-Pd

C. B. Molina, A. H. Pizarro, J. A. Casas, J. J. Rodríguez 23

O-8 REDUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE Hg(II) EN DISOLUCIÓN ACUOSA CON TiO_2 FUNCIONALIZADO CON AZUFRE OBTENIDO MEDIANTE EL MÉTODO SOL-GEL

J. Aguado, M. J. López-Muñoz, R. Pascual, A. Arencibia, E. Vera 25

O-9 COMPLEJOS PtCu INTERCALADOS EN HIDROTALCITAS COMO CATALIZADORES DE DESNITRIFICACIÓN

N. Barrabés, A. Frare, K. Föttinger, A. Urakawa, J. Llorca, G. Rupprecther, D. Tichit 27

O-10 ELIMINACIÓN DE NITRATOS EN AGUAS UTILIZANDO SOPORTES MICRO Y MESOPOROSOS

A. E. Palomares, C. Franch, A. Corma 29

O-11 HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE NITROFENOLES EN FASE ACUOSA

E. Díaz, A. F. Mohedano, J. A. Casas, J. J. Rodríguez 31

O-12 OXIDACIÓN HÚMEDA Y CATALÍTICA DE CRYSTAL VIOLET MEDIANTE EL EMPLEO DE CATALIZADORES BASADOS EN LA HIDROTALCITA

A. Vallet, G. Ovejero, A. Rodríguez, J. García 33

O-13 ESTUDIO MEDIANTE MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA Y ESPECTROSCOPÍA EELS DE ÓXIDOS DE Ce/Mn CON APLICACIÓN EN OXIDACIÓN HÚMEDA DE FENOL

J. A. Pérez-Omil, J. J. Delgado, W. Ouahbi, A. B. Hungría, J. M. Rodríguez-Izquierdo, J. J. Calvino, M. A. Cauqui 35

O-14 INCIDENCIA DEL RATIO ATÓMICO, CARGA METÁLICA Y PRECURSORES EN LA REDUCCIÓN DE NITRATOS EN AGUA CON EL PAR BIMETÁLICO Ag-Pt

A. Aristizábal, S. Contreras, J. Llorca, N. J. Divins, F. Medina 37

O-15 ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES DURANTE LOS PROCESOS DE DESINFECCIÓN FOTOCATALÍTICA DE AGUAS RESIDUALES

C. Pablos, R. van Grieken, J. Marugán, E. Serrano 39

O-16 EMPLEO DE NEGROS DE HUMO COMO CATALIZADORES EN PROCESOS DE OXIDACIÓN HÚMEDA CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

C. M. Dominguez, A. Quintanilla, N. Alonso-Morales, M. A. Gilarranz, J. A. Casas, J. J. Rodríguez 41

O-17 MODIFICACIONES DEL SOPORTE CARBÓN ACTIVO PARA MEJORAR LOS CATALIZADORES DE Ru APLICADOS EN LA HIDROGENOLISIS DE LA GLICERINA

E. Gallegos-Suarez, M. Pérez-Cadenas, I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz 43

O-18 HIDROGENOLISIS DE GLYCEROL CON PLATINO SOPORTADO SOBRE DIFERENTES OXIDOS METALICOS

M. Checa, M. A. Aramendía, A. Marinas, J. M. Marinas, F. J. Urbano 45

O-19 HIDROGENOLISIS DE GLICEROL A 1,2-PROPANODIOL CON CATALIZADORES DE Cu/γ-Al_2O_3

F. Vila, R. Mariscal, M. López-Granados, J. L. G. Fierro 47

O-20 OXIDACIÓN SELECTIVA DE GLICEROL SOBRE CATALIZADORES BASADOS EN Au SOPORTADO EN MATERIALES CARBONOSOS: INFLUENCIA DEL SOPORTE, MÉTODO DE PREPARACIÓN Y CONDICIONES DE OPERACIÓN

S. Gil, M. Marchena, A. Romero, J. L. Valverde 49

O-21 PRODUCCION CATALITICA DE COMBUSTIBLES LIQUIDOS A PARTIR DE MOLECULAS DERIVADAS DE LA BIOMASA

J. C. Serrano-Ruiz, E. V. Ramos-Fernández, L. Pastor, A. Sepúlveda-Escribano, J. A. Dumesic 51

O-22 ÓXIDO DE CALCIO DE ORIGEN RENOVABLE COMO CATALIZADOR PARA LA SÍNTESIS DE BIODIÉSEL

A. Navajas, I. Campo, G. Arzamendi, L. M. Gandía 53

O-23 CINCATO CÁLCICO COMO PRECURSOR DE CATALIZADORES BÁSICOS EN LA ETANOLISIS DE TRIGLICÉRIDOS

J. M. Rubio-Caballero, J. Santamaría-González, P. Maireles-Torres, R. Moreno-Tost, J. M. Mérida-Robles, A. Jiménez-López 55

O-24 HIDRODESOXIGENACIÓN DE ÉSTERES METÍLICOS SOBRE MATERIALES TIPO SBA-15 IMPREGNADOS CON Ni, Co Y Cu

C. Ochoa, Y. Yang, J. M. Coronado, V. A. de laPeña, D. P. Serrano 57

O-25 Nb_2O_5 SOPORTADO SOBRE MCM-41 PARA LA DESHIDRATACIÓN DE D-XILOSA A FURFURAL

C. García-Sancho, I. Sádaba, J. Santamaría-González, P. Maireles-Torres, M. López-Granad 59

O-26 CICLOPENTIL METIL ÉTER: UN DISOLVENTE SOSTENIBLE PARA MEJORAR EL RENDIMIENTO EN LA OBTENCIÓN DE FURFURAL DESDE XILOSA

M. J. Campos Molina, M. Ojeda, R. Mariscal, M. López Granados 61

O-27 PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE SISTEMAS ACOPLADOS CATÁLISIS-ELECTROQUÍMICA

A. de Lucas-Consuegra, A. Caravaca, J. González-Cobos, C. Molina-Mora, F. Dorado, J. L. Valverde 63

O-28 ELECTROCATALIZADORES ANÓDICOS Pt-MoC PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE PEM: ESTUDIO PRELIMINAR DEL COMPORTAMIENTO ELECTROCATALÍTICO EN OXIDACION DE CO Y MeOH

R. Guil-López, O. Guillén-Villarejo, E. Nieto, J. L. Rodríguez, E. Pastor, J. L. G. Fierro 65

O-29 CATALIZADORES DE Pt-Ru SOPORTADOS SOBRE NANOESPIRALES DE CARBONO COMO ELECTROCATALIZADORES PARA PEMFC

V. Celorrio, L. Calvillo, R. Moliner, M. J. Lázaro 67

O-30 DETERMINACIÓN DE LA EFICIENCIA DE CONVERSION A CO_2 SOBRE CATALIZADORES MESOPOROSOS DE Pt MODIFICADOS CON Sn

J. Florez-Montaño, G. García, G. A. Planes, J. L. Rodríguez, E. Pastor 69

O-31 CATALIZADORES DE CuO SOPORTADOS SOBRE CeO_2 DOPADO PARA LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN SELECTIVA DE CO

E. O. Jardim, S. Rico-Francés, J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso 71

O-32 REACTOR DE MICROCANALES PARA LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN PREFERENCIAL DE CO EN PRESENCIA DE H_2 (PROX)

O. H. Laguna, S. Oraá, F. J. Echave, G. Arzamendi, M. A. Centeno, L. M. Gandía, M. Montes, J. A. Odriozola 73

O-33 CATALIZADORES DE Au SOPORTADO EN CeO_2-Al_2O_3 DOPADO CON ZnO PARA LA OXIDACIÓN TOTAL Y PREFERENCIAL DE CO

T. R. Reina, S. Ivanova, A. Corrales, M. A Centeno, J. A Odriozola 75

O-34 CATALIZADORES Au/Al_2O_3, Au/ZrO2 EN LA OXIDACIÓN DE CO DIFERENCIAS EN ADSORCIÓN Y ACTIVIDAD CATALÍTICA

J. M. Guil, B. Martínez Corbella, J. L. Ayastuy, M. P. González Marcos, M. A. Gutiérrez Ortiz, S. Bernal 77

O-35 GENERACION INSITU DE H_2 LIBRE DE COX A PARTIR DE LA DESCOMPOSICIÓN CATALÍTICA DE AMONIACO EMPLEANDO MONOLITOS RECUBIERTOS DE (Ru o Ni)/Al_2O_3

S. Armenise, C. Plana, A. Monzón, E. García-Bordejé 79

O-36 PRODUCCIÓN DE H_2 POR DESCOMPOSICIÓN CATALÍTICA DE CH_4 SOBRE CARBONES MESOESTRUCTURADOS

J. A. Botas, D. P. Serrano, P. Pizarro, G. Gómez 81

O-37 REFORMADO OXIDATIVO DE PROPANOL SOBRE CATALIZADORES BIMETÁLICOS Ni-X (X = Pt, Ru, Ir)

L. Yermán, P. Ramírez de la Piscina, N. Homs 83

O-38 EFECTO DE LA RELACIÓN VAPOR/BIO-OIL EN EL REFORMADO SOBRE UN CATALIZADOR DE Ni-La_2O_3/a-Al_2O_3

B. Valle, A. Remiro, J. Vicente, B. Aramburu, A.G. Gayubo 85

O-39 ESTABILIDAD DE CATALIZADORES DE Pt Y Ni EN EL REFORMADO CON VAPOR DE ETANOL

R. Olivera, L. F. Bobadilla, V. Cortés Corberán 87

O-40 PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE REFORMADO CON VAPOR DE METANOL MEDIANTE CATALIZADORES BASADOS EN NANOPARTÍCULAS DE Ni Y NiSn SOPORTADAS

S. Palma, L. F. Bobadilla, F. Romero-Sarria, M. A. Centeno, J. A. Odriozola 89

O-41 CATALIZADORES DERIVADOS DE $LaCoO_3$ MODIFICADOS CON RUTENIO PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE REFORMADO OXIDATIVO DE DIÉSEL

N. Mota, M. C. Álvarez-Galván, R. M. Navarro, S. M. Al-Zahrani, J. L. G. Fierro 91

O-42 COMBINACIÓN DE REFORMADO DE METANO CON CO_2 Y CON VAPOR DE AGUA SOBRE Ni/SiO_2-La_2O_3 EN REACTOR DE MEMBRANA

C. Mateos-Pedrero, M. A. Soria, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, D. Baudoin, C. Thieuleux, C. Copéret 93

O-43 REFORMADO DE BIOETANOL SOBRE COBALTO SOPORTADO EN ZnO OBTENIDO A PARTIR DEL RECICLADO DE RESIDUOS PROCEDENTES DE LA INDUSTRIA DEL JUGUETE

J. F. Da Costa-Serra, J. Carratalá, L. Rey, R. Beneito, A. Chica 95

O-44 DESACTIVACIÓN DE CATALIZADORES BIFUNCIONALES DE Cu/ZnO/Al_2O_3 Y ZEOLITA HZSM-5 TRATADA CON ALCALI EN EL REFORMADO CON VAPOR DE DIMETIL ETER

J. Vicente, A. Remiro, L. Oar-Arteta, B. Valle, J. Ereña, A. G. Gayubo 97

O-45 REFORMADO PARCIAL DEL COQUE EN EL REGENERADOR DEL FCC PARA EL USO DE RESIDUOS ULTRAPESADOS

A. Corma, L. Sauvanaud, E. Doskocil, G. Yaluris 99

O-46 CATALIZADORES COPRECIPITADOS Ni-Al-Mg MODIFICADOS CON Cu O Co PARA EL REFORMADO DE LÍQUIDOS DE PIRÓLISIS DE BIOMASA EN REACTORES DE LECHO FIJO Y LECHO FLUIDIZADO

J. Remón, M. Oliva, J. Ruiz, J. Arauzo, L. García 101

O-47 INFLUENCIA DE LA RELACIÓN ANATASA/RUTILO EN LA DESACTIVACIÓN DE Rh/TiO_2 EN LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN PARCIAL DE METANO

C. Mateos-Pedrero, S. González Carrazán, M. A. Soria, P. Ruiz 103

O-48 TRANSFORMACIÓN DE CLOROMETANO EN OLEFINAS LIGERAS SOBRE UN CATALIZADOR DE ZEOLITA HZSM-5

M. Gamero, P. Pérez-Uriarte, E. Epelde, A. Ateka, A. T. Aguayo, J. Bilbao 105

O-49 OLIGOMERIZACIÓN DE ETILENO SOBRE CATALIZADORES DE Ni INCORPORADO EN ZEOLITA BETA NANOCRISTALINA

A. Martínez, M. A. Arribas, P. Concepción 107

O-50 CATALIZADORES DE WOLFRAMIO PARA LA DESHIDRATACIÓN DE METANOL A DIMETIL-ÉTER

R. Ladera, E. Finocchio, M. Ojeda, S. Rojas, J. L. G. Fierro 109

O-51 CATALIZADORES NiMg PARA LA INHIBICIÓN DEL CARBÓN EN EL REFORMADO SECO DE COMPONENTES DEL GAS NATURAL

M. García-Diéguez, I. S. Pieta, M. C. Herrera, M. A. Larrubia, L. J. Alemany 111

O-52 CATALIZADORES DE Ni2P PREPARADOS A PARTIR DE PRECURSORES FOSFITO PARA LAS REACCIÓN COMPETITIVA DE HDN-HDS

J. A. Cecilia, A. Infantes-Molina, J. L. G. Fierro, B. Pawelec, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López 113

O-53 EFECTO DEL GERMANIO EN LA SEPARACIÓN PROPANO/PROPENO DE LA ZEOLITA ITQ-29

M. Palomino, J. L. Jordá, S. Valencia, F. Rey 115

O-54 DEPOSITO DE MATERIALES CARBONOSOS SOBRE SOPORTES ESTRUCTURADOS METÁLICOS

A. Del Rio, O. Sanz, C. Royo, P. Avila, A. Monzón, M. Montes 117

O-55 CRECIMIENTO CONTROLADO DE NANOTUBOS DE CARBONO EN CATALIZADORES CoMgAl

T. Ubieto, V. Martínez, N. Latorre, E. Romeo, C. Royo, and A. Monzón 119

O-56 DESCOMPOSICIÓN DE NITRATO DE CERIO EN ATMÓSFERA DE HIDRÓGENO PARA LA OBTENCIÓN CERIA CON PROPIEDADES CATALÍTICAS MEJORADAS

I. Miguel, S. Parres, D. Lozano, A. Bueno 121

O-57 PREPARACIÓN DE MATERIALES SÓLIDOS QUIRALES MEDIANTE SILANIZACIÓN DE NÚCLEOS PREVIAMENTE CRISTALIZADOS

R. A. García, V. Morales, M. Linares, R. Gonzalez 123

O-58 NUEVA RUTA DE SÍNTESIS DE UTD-1 BASADA EN FOSFACENOS

R. Simancas, M. T. Navarro, A. Cantín, D. Dari, N. Velamazán, J. A. Vidal, J. L. Jordá, T. Blasco, F. Rey..... 125

O-59 MICROENCAPSULACIÓN DE NANOFIBRAS SUSPENDIDAS EN UNA FASE ORGÁNICA

L. Sánchez-Silva, N. Gutiérrez, V. Jiménez, P. Sánchez, A. Romero, J. L. Valverde..... 127

O-60 FORMACIÓN DE NH_3 EN EL FRENTE DE REGENERACIÓN DE CATALIZADORES NSR Y SU UTILIZACIÓN COMO INTERMEDIO PARA LA PRODUCCIÓN FINAL DE NITRÓGENO

B. Pereda-Ayo, D. Divakar, J. R. González-Velasco..... 129

O-61 APLICACIÓN DE NUEVAS TECNOLOGÍAS EN LA SÍNTESIS DE MATERIALES MESOPOROSOS

T. Sánchez, P. Salagre, Y. Cesteros..... 131

O-62 SÍNTESIS DE ZEOLITAS MEDIANTE ABLACIÓN LÁSER

M. Navarro, A. Mayoral, E. Mateo, R. Lahoz, X. de la Fuente, J. Coronas..... 133

O-63 BIOCATALIZADOR INMOVILIZADO BASADO EN ALGINATO PARA LA TRANSFORMACIÓN DE CARBOHIDRATOS

L. Fernández-Arrojo, B. Rodríguez-Colinas, P. Gutiérrez-Alonso, M. Fernández-Lobato, M. Alcalde, A. O. Ballesteros, F. J. Plou..... 135

O-64 INMOVILIZACIÓN Y ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LIPASAS EN CARBONES MESOPOROSOS

M. Quirós, A. B. García, M. A. Montes-Morán 137

O-65 CARACTERIZACIÓN VIBRACIONAL DE CATALIZADORES BIO-NANOHÍBRIDOS PARA LA REACCIÓN DE EPOXIDACIÓN DE LA CHALCONA

R. A. Miranda, E. Finocchio, F. Medina, G. Ramis, J. Sueiras, A. M. Segarra 139

O-66 SOPORTES COMPUESTOS DE METACRILATO Y SILICE FUNCIONALIZADA PARA INMOVILIZACION DE LIPASA

O. Fernández, C. Torres, I. Díaz, R. M. Blanco 141

O-67 REACCIONES TÁNDEM UTILIZANDO DISTINTAS COMBINACIONES DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS

J. M. Fraile, N. García, C. I. Herrerías, J. A. Mayoral 143

O-68 SINTESIS DE MESOESTRUTURAS DE TiO_2 MODIFICADAS CON (-) CINCONIDINA COMO SOPORTE DE CATALIDORES DE Pt APLICADOS EN HIDROGENACION ENANTIOSELECTIVA

C. H. Campos, P. Reyes, C. Torres, M. Oportus, J. L. G. Fierro 145

O-69 HIDROGENACIÓN ENANTIOSELECTIVA DEL PIRUVATO DE ETILO SOBRE ZEOLITAS CON PLATINO: INFLUENCIA DE ACIDEZ DEL SOPORTE, PRECURSOR METÁLICO Y DISOLVENTE

V. Montes, M. A. Aramendía, V. Borau, A. Marinas, J. M. Marinas, F. J. Urbano 147

O-70 CATALIZADORES DE ORO SOPORTADOS PARA LA MONOALQUILACIÓN DE AMINAS CON ALCOHOLES A TRAVÉS DE UN PROCESO ONE-POT

A. Corma, J. Navas, M. J. Sabater 149

O-71 COMPLEJO DE Rh ANCLADO EN XEROGELES DE CARBONO COMO CATALIZADOR PARA LA HIDROGENACIÓN DE CARVONA

C. C. Gheorghiu, M. C. Roman-Martínez, C. Salinas-Martínez de Lecea, N. Job 151

O-72 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS SOPORTADAS SOBRE MATERIALES MESOPOROSOS PARA SU APLICACIÓN EN CATÁLISIS HETEROGÉNEA

A. M. Balu, A. Pineda, J. M. Campelo, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero 153

O-73 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA A ESCALA ATÓMICA DE NANOCRISTALES CON APLICACIONES EN CATALISIS MEDIOAMBIENTAL

S. Trasobares, M. López-Haro, J. J. Calvino, M. Kociak, L. J. Allen, K. Yoshida, P. Gai..... 155

O-74 ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD TÉRMICA, SULFONACIÓN Y ACTIVIDAD CATALÍTICA DE UN MATERIAL PERIÓDICO MESOPOROSO CON PUENTES FENILENOS (Ph-PMO)

D. Esquivel, M. I. López, M. A. Carmona, M. Mora, J. R. Ruiz, C. Jiménez-Sanchidrián, F. J. Romero-Salguero..... 157

O-75 DISTRIBUCIÓN ATÓMICA DE PLATA EN ZEOLITA A, LTA, REVELADO POR MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN CON ABERRACIÓN ESFÉRICA CORREGIDA

A. Mayoral, T. Carey, P. A. Anderson, I. Díaz..... 159

O-76 POSSIBILITIES FOR IN-SITU CATALYTIC EXPERIMENTS AT ALBA SYNCHROTRON A STUDY OF THE SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION OF NOx BY Co AND Cu BASED ZEOLITES

G. Guilera, I. Peral, F. Rey, J. L. Jordà, E. Palomares, C. Franch, C. Alonso 161

O-77 SÍNTESIS DE NANOMATERIALES CON PROPIEDADES CATALÍTICAS MEDIANTE TECNOLOGÍA MICROFLUÍDICA

V. Sebastián, K. F. Jensen..... 163

O-78 DESPLAZAMIENTO DEL EQUILIBRIO DE REACCIONES SECUENCIALES E INCOMPATIBLES MEDIANTE EL USO DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS Y MEMBRANAS

J. M. Fraile, R. Mallada, J. A. Mayoral, M. Menéndez, L. Roldán..... 165

O-79 ACTIVACIÓN CATALITICA DE MEMBRANAS DE TRANSPORTE DE OXÍGENO

M. P. Lobera, S. Escolástico, J. M. Serra 167

O-80 CATALIZADORES Rh/$Ce_{0,9}Pr_{0,1}O_2$ SOPORTADOS EN MONOLITOS DE CORDIERITA. PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ENSAYOS CATALÍTICOS DE DESCOMPOSICIÓN DE N_2O

V. Rico, S. Parres, M. J. Illán, C. Salinas, A. Bueno 169

O-81 NUEVOS MATERIALES CATALÍTICOS JERÁRQUICAMENTE NANO-MICRO ESTRUCTURADOS PARA LA AMONOXIDACIÓN DE ETANO A ACETONITRILO

E. Rojas, F. Rubio-Marcos, R. López-Medina, M. O. Guerrero-Pérez, J. F. Fernández, M. A. Bañares 171

O-82 RECUBRIMIENTO DE MONOLITOS METÁLICOS CON HIDROTALCITAS Mg-Al

I. Velasco, F. J. Echave, M. Berrios, O. Sanz, M. Montes 173

O-83 CATALIZADORES DE Fe SOPORTADOS SOBRE CARBONO PARA LA ELECTRO-REDUCCIÓN DE CO_2. UN ESTUDIO DEMS: EFECTO DE LA FUNCIONALIZACIÓN DEL SOPORTE

S. Pérez Rodríguez, L. Calvillo, V. Celorrio, G. García, E. Pastor, M. J. Lázaro 175

O-84 PROMOCIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA CAPTURA DE CO2 EN GASES DE COMBUSTIÓN

E. Ruiz, D. Cillero, J. M. Sánchez, J. Otero 177

O-85 PLANTA PILOTO PARA ELIMINACIÓN DE H2S MEDIANTE UN REACTOR FOTOCATALÍTICO HÍBRIDO

R. Portela, R. F. Tessinari, S. B. Rasmussen, S. Suárez, M. D. Hernández-Alonso, M. C. Canela, P. Ávila, B. Sánchez 179

O-86 FOTOOXIDACIÓN SELECTIVA DE ALCOHOL CROTÍLICO A CROTONALDEHÍDO SOBRE SISTEMAS BASADOS EN TiO_2

F. J. López-Tenllado, J. J. Murcia, M. A. Aramendía, M. C. Hidalgo, A. Marinas, J. M. Marinas, J. A. Navío, F. J. Urbano 181

O-87 In_2S_3 DOPADO CON VANADIO: UN FOTOCATALIZADOR ESTABLE Y ACTIVO EN TODO EL RANGO DE LUZ VISIBLE

R. Lucena, J. C. Conesa 183

O-88 IMAGING CATALYTIC ACTIVITY IN INDIVIDUAL CRACKING CATALYST PARTICLES BY SELECTIVE STAINING

J. Ruiz-Martínez, I. L. C. Buurmans, W. V. Knowles, D. Beek, J. A. Bergwerff, E. T. C. Vogt, B. M. Weckhuysen 185

O-89 HIDROGENACIÓN DE ADUCTOS DE CONDENSACIÓN ALDÓLICA SOBRE CATALIZADORES DE METAL PRECIOSO SOPORTADO

L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez..... 187

O-90 DESACTIVACIÓN DE CATALIZADORES DE COBRE DURANTE LA DESHIDROGENACIÓN DE CICLOHEXANOL A CICLOHEXANONA

A. Romero, A. Santos, J. M. Rosas, E. Simón..... 189

O-91 ESTUDIO COMPUTACIONAL DEL MECANISMO DE REACCIÓN EN LA OXIDACIÓN AERÓBICA DE HIDROCARBUROS CATALIZADO POR ALUMIFOSFATOS MICROPOROSOS

L. Gómez-Hortigüela, F. Corà, C. R. A. Catlow 191

O-92 EFECTO DEL ENVEJECIMIENTO EN SUSPENSIONES COLOIDALES DE PALADIO Y SU USO EN LA OXIDACIÓN SELECTIVA DE CO (PrOx)

I. Miguel-García, Á. Berenguer-Murcia, D. Cazorla-Amorós 193

COMUNICACIONES EN POSTERS 195

P-1 CERIA DOPADA CON PRASEODIMIO PARA CATALIZAR LA COMBUSTIÓN DE CARBONILLA

N. Guillén, A. Bueno, A. García..... 197

P-2 DEMOSTRACIÓN EN CONDICIONES REALES DE LA REGENERACIÓN CATALÍTICA DE FILTROS DE PARTÍCULAS DIESEL UTILIZANDO ÓXIDOS DE CERIO

M. Valencia, E. López, S. Andrade, M. L. Iris, N. Guillén, V. Rico, A. García, C. Salinas, A. Bueno 199

P-3 INFLUENCIA DE LA GEOMETRIA DEL SOPORTE ESTRUCTURADO EN CATALIZADORES PARA LA COMBUSTIÓN DE HOLLÍN

E. D. Banús, O. Sanz, E. E. Miró, V. G. Milt, M. A. Ulla 201

P-4 ELIMINACIÓN DE NITRATOS CON CATALIZADORES Pd-Cu SOPORTADOS EN NANOFIBRAS DE CARBONO

C. Franch, A. E. Palomares, S. Armenise, E. García-Bordejé 203

P-5 DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE FENOL MEDIANTE EL EMPLEO DE MEZCLAS Y COMPOSITES TiO_2/CARBÓN ACTIVO

J. Carbajo, P. García-Muñoz, A. Barrera, M. Faraldos, A. Bahamonde 205

P-6 CORRELACIÓN ENTRE CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA Y ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE DIFERENTES ELECTRODOS DE TiO_2

C. Pablos, J. Marugán, R. van Grieken, J. Palma, A. Riquelme, F. Vaquero 207

P-7 ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE SISTEMAS Bi-TiO_2 EN LA DEGRADACIÓN DE FENOL

S. Murcia, J. A. Navío, M. C. Hidalgo 209

P-8 FOTOACTIVIDAD DE CATALIZADORES Pt/TiO_2 SINTETIZADOS POR FOTODEPOSICIÓN. EFECTO DE LOS PARÁMETROS DE SÍNTESIS

J. J. Murcia, J. A. Navío, M. C Hidalgo 211

P-9 SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO FOTOCATALÍTICO DE NANOPARTÍCULAS DE TIO_2 DOPADAS CON NEODIMIO

V. Gómez, S. Irusta, F. Balas, J. Santamaría 213

P-10 CATALIZADORES MnO_X-CeO_2/C PARA LA COMBUSTIÓN TOTAL DE TOLUENO. EFECTO DE LA ADICIÓN DE PLATINO

Z. Abdelouahab-Reddam, J. C. Serrano-Ruiz, R. El Mail, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso 215

P-11 COMBUSTION DE ETANOL SOBRE CATALIZADORES Pt/MCM-41 DOPADO CON Ti

A. Silvestre-Albero, J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso 217

P-12 CATALIZADORES BASADOS EN ÓXIDOS MIXTOS DE Ce-Mn PARA LA OXIDACIÓN DE ETILMETILCETONA

G. Picasso, M. R. SunKou, J. Mejía, S. Rodríguez, L. M. Gandía, G. Arzamendi 219

P-13 REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA DE NO CON CH4 EN MONOLITOS DE PdInZEOLITA

H. Decolatti, F. Lónyi, R. M. Mihályi, J. Valyon, A. Boix, L. Gutiérrez 221

P-14 PAPELES CERÁMICOS CON ZEOLITA NaY PARA LA ELIMINACIÓN DE COVs

J. P. Cecchini, R. M. Serra, C. M. Barrientos, M. A. Ulla, M. A. Zanuttini, V. G. Milt 223

P-15 COMPARACIÓN ENTRE ÓXIDOS MIXTOS CERIA-ZIRCONIA Y PLATINO COMO CATALIZADORES DE LA COMBUSTIÓN DE CARBONILLA

I. Atribak, F. E. López, A. Bueno, A. García 225

P-16 ESPECIES NITRITO-NITRATO ADSORBIDAS SOBRE Pt–BaO/Al_2O_3 EN ATMÓSFERA OXIDANTE Y SU REDUCCIÓN EN CORRIENTE DE HIDRÓGENO

D. Divakar, B. Pereda-Ayo, J. R. González-Velasco..... 227

P-17 NANOFIBROUS Pt-Ba LEAN NO_X CATALYST WITH IMPROVED SULFUR RESISTANCE AND THERMAL DURABILITY

I. S. Pieta, M. García-Diéguez, M. C. Herrera, M. A. Larrubia, L. J. Alemany 229

P-18 ELIMINACIÓN SIMULTÁNEA DE HOLLÍN Y ÓXIDOS DE NITRÓGENO EN PRESENCIA DE FILTROS CATALÍTICOS K-Me / Al_2O_3 (Me = Cu, Co, V)

S. Ascaso, M. E. Gálvez, R. Moliner, M. J. Lázaro 231

P-19 EFECTO DEL CONTENIDO DE PALADIO Y PLATINO EN LA COMBUSTIÓN DE PROPENO SOBRE CATALIZADORES SOPORTADOS EN UNA ARCILLA PILAREADA CON ALÚMINA

A. Aznárez, A. Gil, S. A. Korili 233

P-20 CATALIZADORES BIFUNCIONALES DE CERIA/ZEOLITA PARA LA COMBUSTIÓN CATALÍTICA DE 1,2-DICLOROETANO

C. Sampedro, B. de Rivas, R. López-Fonseca, M. A. Gutiérrez-Ortiz, J. I. Gutiérrez-Ortiz 235

P-21 CATALIZADORES PLATINO-OMS-2 PARA LA COMBUSTIÓN DE COVs

I. Beristain, O. Sanz, P. Navarro, P. Ávila, M. Montes 237

P-22 COMBUSTIÓN DE ETANOL SOBRE CATALIZADORES Pt/SBA-15 MODIFICADOS CON TiO_2

A. Silvestre-Albero, J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso 239

P-23 EFECTO SINÉRGICO EN MATERIALES HÍBRIDOS BASADOS SiMgOx/TiO_2: DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CONTAMINANTES EN FASE GAS

S. Suárez, R. Portela, M. D. Hernández, S. B. Rasmussen, P. Ávila, B. Sánchez 241

P-24 SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE TiO_2 PARA EL TRATAMIENTO FOTOCATALÍTICO DE CONTAMINANTES EN AIRE

M. D. Hernández, S. García, S. Suárez, R. Portela, B. Sánchez, J. M. Coronado 243

P-25 DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE 4-ACETILAMINOANTIPIRINA EN DISOLUCIÓN ACUOSA: ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE REACCIÓN

M. J. López-Muñoz, J. Aguado, A. Revilla,L. Cerro, P. Jiménez 245

P-26 HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA DE LAS AGUAS DE LAVADO PROCEDENTES DE LA FABRICACIÓN DE PRODUCTOS FITOSANITARIOS

S. Blasco, E. Díaz, Z. M. de Pedro, A. F. Mohedano, J. A. Casas, J. J. Rodríguez 247

P-27 ESTUDIO DEL EFECTO DEL METAL (Pd, Pt, Rh, Ru) EN LA HIDRODECLORACIÓN DE CLOROMETANOS CON CATALIZADORES SOPORTADOS EN CARBÓN ACTIVO

M. Martín-Martínez, M. A. Álvarez-Montero, J. Bedia, L. M. Gómez-Sainero, J. J. Rodríguez 249

P-28 OXIDACIÓN HÚMEDA Y CATALÍTICA DE AGUAS RESIDUALES EMPLEANDO NIQUEL SOPORTADO SOBRE HIDROTALCITA COMO CATALIZADOR

A. Vallet, G. Ovejero, A. Rodríguez, J. García 251

P-29 PEROXIDACIÓN CATALÍTICA DE UN COLORANTE COMERCIAL MEDIANTE MATERIALES CARBONOSOS MODIFICADOS

M. Soria-Sánchez, M. F. R. Pereira, A. Maroto-Valiente, J. J. M. Órfao, A. Guerrero-Ruíz 253

P-30 ESTUDIO CATALÍTICO Y CINÉTICO DE LA REDUCCIÓN DE NITRATOS CON MATERIALES Pt/MgCuZnAl EN REACTORES SEMI-CONTINUO Y CONTINUO

M. A. Garrido, N. Barrabés, D. Tichit, A. Monzón 255

P-31 DESARROLLO DE NANOFIBRAS DE CARBÓN (CNF´S) COMO SOPORTES CATALÍTICOS EN LA REDUCCIÓN DE NITRITOS EN AGUA

M. A. Garrido, S. Armenise, C. Royo, N. Latorre, E. Romeo, A. Monzón..... 257

P-32 REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA DE NITRATOS EN AGUA CON CATALIZADORES DE Pd-Cu/AL_2O_3: OPTIMIZACIÓN DE LA OPERACIÓN

M. A. Garrido, O. Sanz, F. J. Echave, I. Velasco, M. Montes, A. Monzón..... 259

P-33 TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS CON TRICLOSAN MEDIANTE REACTIVO FENTON

M. Muñoz, Z. M. de Pedro, J. Ponce, J. A. Casas, J. J. Rodríguez 261

P-34 APLICACIÓN DEL PROCESO FENTON A ALTA TEMPERATURA AL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

G. Pliego, J. A. Zazo, S. Blasco, J. A. Casas, J. J. Rodríguez 263

P-35 HIDRODECLORACIÓN DE 4 –CLOROFENOL EN DISOLUCIÓN ACUOSA EMPLEANDO CATALIZADORES BASADOS EN NANOPARTÍCULAS DE PALADIO

J. A. Baeza, L. Calvo, M. A. Gilarranz, J. J. Rodríguez..... 265

P-36 INFLUENCIA DEL SOPORTE PARA LOS CATALIZADORES Pt,Pd/Ce_XZr_YO EN LA HIDROGENACIÓN DE NITRATOS EN AGUA

N. Barrabés, M. A. Garrido, A. Monzón, K. Föttinger, A. Urakawa..... 267

P-37 MONOLITOS METÁLICOS PARA LA REDUCCIÓN DE NITRATOS EN AGUA

O. Sanz, A. Del Río, M. A. Garrido, A. Aristizabal, F. J. Echave, S. Contreras, M. Montes, F. Medina, A. Monzón..... 269

P-38 EL ORO EN PROCESOS DE OXIDACIÓN HÚMEDA CATALÍTICA

A. Quintanilla, G. de Frutos, C. M. Domínguez, J. A. Casas, J. J. Rodríguez..... 271

P-39 PRODUCCIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE MATERIAS PRIMAS DE BAJO COSTE MEDIANTE CATÁLISIS ÁCIDA HETEROGÉNEA

J. Iglesias, J. A. Melero, L. F. Bautista, G. Morales, R. Sánchez –Vázquez 273

P-40 ÓXIDO DE NIOBIO INCORPORADO A SÍLICE MESOPOROSA COMO CATALIZADOR ÁCIDO PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL

C. García-Sancho, R. Moreno-Tost, J. M. Mérida-Robles, J. Santamaría-González, A. Jiménez-López, P. Maireles-Torres..... 275

P-41 OBTENCIÓN DE METIL ÉSTERES CON GRASA DE POLLO USANDO MATERIALES TIPO MCM-41 FUNCIONALIZADOS

J. Bello-Blanco, J. Aguilar-Pliego 277

P-42 VENTAJAS E INCONVENIENTES DEL EMPLEO DE CaO COMO CATALIZADOR PARA LA SÍNTESIS DE BIODIÉSEL

A. C. Alba-Rubio, F. Vila, I. Sádaba, D. Martín Alonso, M. L. Alonso Castillo, R. Mariscal, M. López Granados..... 279

P-43 ESTUDIO DE LA APLICACIÓN DE HETEROPOLIÁCIDOS COMO CATALIZADORES EN LA OBTENCIÓN DE BIODIESEL

J. Alcañiz, G. Trauwein, B. El Bakkali, M.C. Román..... 281

P-44 SILICE SBA-15 DOPADA CON ALUMINIO COMO CATALIZADOR ÁCIDO PARA LA METANOLISIS DEL ACEITE DE GIRASOL

I. Jiménez-Morales, J. Santamaría-González, P. Maireles-Torres, A. Jiménez-López 283

P-45 HIDRODESOXIGENACIÓN CATALÍTICA DE COMPUESTOS AROMÁTICOS OXIGENADOS PRESENTES EN EL ACEITE DE PIRÓLISIS

C. González, R. Rodríguez, P. Marín, S. Ordoñez, F. V. Díez 285

P-46 ESTUDIO DE LA BASICIDAD DE ÓXIDOS MIXTOS Y LA INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE METALES ALCALINOS: ESTUDIO DE REACCIONES DE TRANSESTERIFICACIÓN

N. García, J. M. Fraile, J. A. Mayoral, E. Pires, L. Roldán..... 287

P-47 TRANSFORMACIÓN DE GLICEROL A CARBONATO DE GLICEROL USANDO CATALIZADORES SILÍCEOS MESOPOROSOS

S. Urrego, L. Sierra, D. Acosta, C. Márquez 289

P-48 CARBONILACIÓN DE GLICERINA EMPLEANDO SISTEMAS CATALÍTICOS JERARQUICAMENTE DISPERSOS

V. Calvino-Casilda, M. A. Bañares, J.F. Fernández, F. Rubio-Marcos 291

P-49 EFECTO TÉRMICO Y CATALÍTICO EN EL REFORMADO CON VAPOR DE GLICEROL. INFLUENCIA DEL METAL Y DEL CARBURO DE SILICIO

L. M. Martínez T, M. Araque, M. A. Centeno, A. C. Roger 293

P-50 OXIDACIÓN SELECTIVA DE GLICEROL EN FASE LIQUIDA SOBRE CATALIZADORES MONOMETÁLICOS SOPORTADOS EN CARBÓN

P. Pérez-Presas, M. C. Capel-Sánchez, S. García-Rodríguez, J. M. Campos-Martín, J. L. G. Fierro 295

P-51 REVALORIZACIÓN DE GLICEROL: ESTUDIO DE CATALIZADORES TIPO HIDROTALCITA EMPLEANDO REACTORES BATCH Y EN CONTINUO

M. G. Álvarez, R. J. Chimentão, A. M. Segarra, F. Figueras, F. Medina 297

P-52 USO DE HIDROCALUMITAS CALCINADAS COMO CATALIZADORES EN LA REACCIÓN DE ETERIFICACIÓN DE GLICEROL

E. Pérez, Y. Cesteros, L. Marsal, M. C. Pujol, P. Salagre 299

P-53 REFORMADO EN FASE ACUOSA DE GLICERINA CON CATALIZADORES DE Ni IMPREGNADOS Y COPRECIPITADOS

A. Valiente, M. Oliva, J. Ruiz, J. Arauzo, L. García 301

P-54 REFORMADO DE GLICEROL EN FASE ACUOSA SOBRE CATALIZADORES Pt-Sn SOPORTADOS EN CARBÓN

L. Pastor, J. C. Serrano-Ruiz, R. Buitrago, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso 303

P-55 REFORMADO CATALÍTICO DE GLICERINA CON VAPOR DE AGUA UTILIZANDO UN CATALIZADOR Ni/Al COPRECIPITADO

F. Bimbela, L. Soto, J. Ruiz, L. García, R. Bilbao 305

P-56 ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA APLICACIÓN DE CATALIZADORES EN LA PIRÓLISIS DE LODO EDAR

M. Azuara, I. Fonts, G. Gea, M. B. Murillo 307

P-57 AMBIENT PRESSURE PHOTOEMISSION AT THE ALBA LIGHT SOURCE

V. Pérez-Dieste, E. Pellegrin, L. Aballe, J. F. Moreno, A. Milán, S. Ferrer 309

P-58 EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE ADSORCIÓN DE IRMOFs BASADOS EN ZINC

I. Gutiérrez, E. Díaz, S. Ordóñez 311

P-59 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS DE ORO-PALADIO SOPORTADOS SOBRE ÓXIDOS MIXTOS DE CERIO-ZIRCONIO

C. Olmos, L. E. Chinchilla, J. J. Delgado, A. B. Hungría, J. J. Calvino, X. Chen 313

P-60 ESTUDIO POR STEM-EDX DE CATALIZADORES SOPORTADOS EN NANOTUBOS DE CARBÓN: MONOMETÁLICOS (Pt, Pd y Ru) Y SUS BIMETÁLICOS CON Cu

E.Gallegos-Suárez, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ramos, O. S. G. P. Soares, J. J. M. Órfao, M. F. R. Pereira, J. L. Figueiredo 315

P-61 ESTUDIO DEL EFECTO DE LA TEXTURA DEL CeO_2 SOBRE SU COMPORTAMIENTO REDOX

D. M. Gómez, G. Cifredo, J. M. Gatica, C. Olmos, H. Vidal 317

P-62 CARACTERIZACIÓN POR XPS Y DETERMINACIÓN DE LA ACIDEZ DE CATALIZADORES FOSFATOS DE ALUMINIO-HIERRO

R. Navarro, F.M. Bautista, S. López-Pedrajas, D. Luna, J. M. Marinas 319

P-63 ESTRUCTURA LOCAL Y ACIDEZ EN ZEOLITA β INTERCAMBIADA CON METALES ALCALINOS Y ALCALINOTÉRREOS

D. Esquivel, A. J. Cruz-Cabeza, M. I. López, M. A. Carmona, M. Mora, J. R. Ruiz, C. Jiménez-Sanchidrián, F. J. Romero-Salguero 321

P-64 ESTUDIO OPERANDO RAMAN-QMS DE LA DESORCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE BORAZANO SOPORTADO

M. J. Valero, F. Leardini, J. R. Ares, J. F. Fernandez, C. Sánchez, J. Prieto, C. Goberna, M. A. Bañares 323

P-65 ESTUDIO DE LA ADSORCION DE HIDROCARBUROS Y SU INTERACCIÓN CON NOx SOBRE CATALIZADORES AgNaMOR

S. Aspromonte, E. Miró, A. Boix 325

P-66 DETERMINACIÓN DE LA TOPOLOGÍA POROSA DE LA ZEOLITA ITQ-28 A PARTIR DE MEDIDAS DE ADSORCIÓN Y PRUEBAS CATALÍTICAS

S. Valencia, A. Corma, J. Martínez-Triguero, M. Palomino, F. Rey, M. J. Sabater 327

P-67 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE ABERRACION CORREGIDA DE CATALIZADORES Pt/C ULTRAESTABLES

A. Mayoral, M. A. Álvarez-Montero, L. M. Gómez-Sainero, J. J. Rodriguez, I. Diaz 329

P-68 CARACTERIZACIÓN MEDIANTE FTIR IN-SITU DE CATALIZADORES BASADOS EN ZSM-5 Y Cu-ZSM-5

M. Navlani, D. Lozano, A. Bueno, D. Cazorla 331

P-69 ESTUDIO MEDIANTE MARCAJE ISOTÓPICO Y ESPECTROSCOPIAS IN SITU (DRIFT, XPS Y RAMAN) DEL MECANISMO DE DESCOMPOSICIÓN DE N_2O EN CATALIZADORES DE Rh

S. Parres, I. Such, M. J. Illán, C. Salinas, A. Bueno 333

P-70 ACTIVIDAD CATALÍTICA DE NANOPARTÍCULAS DE Co_3O_4 SOPORTADAS SOBRE ALUMINOSILICATOS SBA-15

A. Pineda, A. M. Balu, J. M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero 335

P-71 SISTEMAS A BASE DE FÓSFORO-VANADIO-ALUMINIO: CARACTERIZACIÓN POR RMN ^{51}V, PROPIEDADES ÁCIDAS Y COMPORTAMIENTO EN LA OXIDACIÓN SELECTIVA DE METILBENCENO

F. Blanco-Bonilla, F. M. Bautista, D. Luna, J. M. Marinas..... 337

P-72 SÍNTESIS DE ESFERAS HUECAS DEL TITANOSILICATO ETS-10 Y ESFERAS MESOPOROSAS DE SÍLICE FUNCIONALIZADAS

S. Sorribas, M. J. Nieto, B. Zornoza, C. Téllez, J. Coronas 339

P-73 MODIFICACIÓN DE LAS PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE MATERIALES TIPO MCM-41 MEDIANTE LA INCORPORACIÓN DE METALES DE TRANSICIÓN

L. Collado, P. Jana, V. A. de la Peña O'Shea, J. Coronado, D. Serrano 341

P-74 INFLUENCIA DEL MÉTODO DE SÍNTESIS DE SAPO-34 EN SU COMPORTAMIENTO CATALÍTICO EN EL PROCESO MTO

T. Álvaro-Muñoz, C. Márquez-Álvarez, E. Sastre 343

P-75 EL EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA SÍNTESIS HIDROTERMAL DE ÓXIDOS MIXTOS MoVTe(Nb)O

S. Hernández, P. Concepción, F. Ivars, J. M. López Nieto 345

P-76 SOPORTES CATALÍTICOS ESTRUCTURADOS A PARTIR DE RESIDUOS INDUSTRIALES

S. Romero, M. I. Domínguez, A. Muñoz-Murillo, M. A. Centeno, J. A. Odriozola..... 347

P-77 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ORO SOPORTADAS EN MATERIALES CERÁMICOS

A. Caballero, M. Gutiérrez, E. Terrés, J. Aguilar, M. Torres 349

P-78 DEPOSICIÓN DE UN CATALIZADOR Au/TiO_2 SOBRE ACERO INOXIDABLE

M. I. Domínguez, A. Corrales, S. Ivanova, L. M. Martínez, M. A. Centeno, J. A. Odriozola..... 351

P-79 NUEVA SÍNTESIS DE LA ZEOLITA SSZ-73 PURA SÍLICE Y CON GERMANIO

M. Hernández-Rodríguez, J. A. Vidal-Moya, J. L. Jordá, G. Sastre, T. Blasco, F. Rey..... 353

P-80 ESTUDIO DE MATERIALES HÍBRIDOS ORGÁNICO-INORGÁNICOS CON PUENTES TETRASULFURO

M. I. López, M. D. Esquivel, M. A. Carmona, M. Mora, J. R. Ruiz, C. Jiménez-Sanchidrián, F. J. Romero-Salguero 355

P-81 SOPORTES COMPUESTOS PARA LA OBTENCIÓN DE CATALIZADORES EGG-SHELL

J. Badano, C. Betti, N. Carrara, C. Lederhos, C. Vera, F. Coloma-Pascual, M. Quiroga..... 357

P-82 CESIO INTERCAMBIADO EN MORDENITAS USADAS COMO TRAMPA DE HIDROCARBUROS

R. M. Serra, E. E. Miró, A. V. Boix 359

P-83 SÍNTESIS Y APLICACIÓN CATALÍTICA DE Rh SOPORTADO EN ARCILLAS MODIFICADAS

C. Blanco, B. Ortiz, M. J. Montero, R. Sanz, C. Pesquera, F. González, A. Perdigón..... 361

P-84 SÍNTESIS DE ZEOLITA RUB-13 (RTH) USANDO AGENTES DIRECTORES DE ESTRUCTURA CON FOSFORO

R. Simancas, M. Hernández-Rodríguez, J. A. Vidal-Moya, M. T. Navarro, A. Cantín, D. Dari, N. Velamazán, J. L. Jordá, T. Blasco, F. Rey 363

P-85 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES DE Co/MCM41 CON CO_2 SUPERCRÍTICO

E. Alonso, A. Sastre, S. Aspromonte, E. Miró, A. Boix, M. J. Cocero 365

P-86 ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE CATALIZADORES DE Pt SOPORTADOS SOBRE XEROGELES DE CARBONO SINTETIZADOS BAJO DISTINTAS CONDICIONES DE SÍNTESIS

C. Alegre, M. E. Gálvez, E. Baquedano, R. Moliner, M. J. Lázaro 367

P-87 SÍNTESIS DE UN MATERIAL MESOPOROSO EN PRESENCIA DE CAFEÍNA

N. Liédana, C. Rubio, S. Andrés, E. Pérez, C. Téllez, J. Coronas 369

P-88 UZAR-S1 Y ETS-10 EN REACCIONES DE ACETILACIÓN

C. Rubio, C. Casado, S. Uriel, C. Téllez, J. Coronas 371

P-89 USO DEL TITANOSILICATO ETS-10 PARA LA SEPARACIÓN DE AIRE PARA DIVERSAS APLICACIONES

S. Castarlenas, V. Lahuerta, C. Casado, C. Téllez, J. Coronas 373

P-90 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE REACCIÓN EN EL DESARROLLO DE CAPAS DE NANOTUBOS DE CARBONO SOBRE SUSTRATOS METÁLICOS

V. Martínez-Hansen, N. Latorre, C. Royo, E. Romeo, A. Monzón 375

P-91 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL MOF AMINO MIL-53 PARA LA PREPARACIÓN DE MEMBRANAS MIXTAS

B. Zornoza, A. Martinez-Joaristi, P. Serra-Crespo, C. Tellez, J. Coronas, J. Gascon, F. Kapteijn 377

P-92 ESTUDIO DE CATALIZADORES SOPORTADOS DE Ru o Ni EN EL REFORMADO DE METANO PARA SU POTENCIAL APLICACIÓN EN REACTORES DE MEMBRANA CATALÍTICA

O. González, E. Fernández-Gesalaga, D. Alique, J. A. Calles,S. Ordoñez, P. Marin, M. A. Soria, I. Rodríguez-Ramos 379

P-93 GENERACIÓN IN-SITU DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO EN REACTORES CATALÍTICOS DE MEMBRANA

O. Osegueda, A. Dafinov, F. Medina, J. Sueiras..... 381

P-94 ESTUDIO DEL PROCESO DE SEPARACIÓN POR MEMBRANA DE EFLUENTES PROCEDENTES DE UN PROCESO WGS UTILIZANDO TRES CATALIZADORES COMERCIALES

L. Muñoz, A. R. de la Osa, M. L. Sánchez-Silva, J. L. Valverde..... 383

P-95 ESTUDIO PRELIMINAR DE UN REACTOR DE "WATER-GAS SHIFT" DE BAJA TEMPERATURA CON MEMBRANA SELECTIVA

O. Pérez, E. Romero, B. Seoane, C. Téllez, J. Coronas 385

P-96 PERVAPORACIÓN DE MEZCLAS DE AGUA Y ALCOHOL CON MEMBRANAS POLÍMERO/MATERIALES INORGÁNICOS NANOPOROSOS

F. Andrés, C. Casado, C. Téllez, J. Coronas..... 387

P-97 REACCIÓN WGS A ESCALA BANCADA UTILIZANDO UN CATALIZADOR COMERCIAL CoMo: MODELO CINÉTICO

A. R. de la Osa, A. De Lucas, A. Romero, J. L. Valverde, P. Sánchez 389

P-98 SIMULACIÓN DE LA HIDRODECLORACIÓN DEL DICLOROMETANO CON CATALIZADOR PD USANDO LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD (DFT)

S. Omar, J. Palomar, L. M. Gómez-Sinero, M. A. Álvarez-Montero, M. Martín-Martínez, J. J. Rodríguez..... 391

P-99 ESTUDIO ESTRUCTURAL DE LA DISTRIBUCIÓN DE ALUMINIO EN LAS ZEOLITAS NU-6(1) Y NU-6(2)

A. Galve, P. Gorgojo, N. Navascués, C. Casado, C. Téllez, J. Corona..... 393

P-100 CINÉTICA DE CRECIMIENTO DE NTCs ALINEADOS VERTICALMENTE MEDIANTE CCVD

F. Cazaña, N. Latorre, V. Martínez-Hansen, E. Romeo, C. Royo, A. Monzón..... 395

P-101 OXIDACIÓN DE METANO CON CATALIZADORES BASADOS EN PALADIO MEDIANTE PROMOCIÓN ELECTROQUÍMICA

C. Jiménez-Borja, S. Brosda, F. Matei, M. Makri, B. Delgado, F. Sapountzi, F. Dorado, C. G. Vayenas, J. L. Valverde 397

P-102 OXIDACIÓN PARCIAL DE METANO A GAS DE SÍNTESIS SOBRE CATALIZADORES DE NÍQUEL

C. Jiménez-González, B. de Rivas, J. I. Gutiérrez-Ortiz, R. López-Fonseca 399

P-103 PD SOPORTADO SOBRE MATERIALES NANO-ESTRUCTURADOS COMO CATALIZADORES EFICIENTES EN REACCIONES DE HYDROGENACIÓN SELECTIVA

M. E. Domine, M. C. Hernández-Soto, S. Valencia, Y. Pérez 401

P-104 PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE BIOGÁS MEDIANTE ÓXIDOS METÁLICOS CON PROPIEDADES REDOX EN LECHO FIJO

J. Berenguer, J. Plou, E. Romero, P. Duran, J. Herguido, J. A. Peña 403

P-105 ESTUDIO IN-SITU DE UN CATALIZADOR INVERSO CeO_2/CuO DURANTE LA REACCIÓN DE DESPLAZAMIENTO DEL GAS DE AGUA

A. López, L. Barrio, G. Zhou, R. Si, J. C. Hanson, J. A. Rodríguez, A. Martínez-Arias 405

P-106 EFECTO DE LA ADICIÓN CERIA SOBRE CATALIZADORES DE Au/TIO2 PARA LA REACCIÓN DE DESPLAZAMIENTO DE GAS DE AGUA

R. Si, L. Barrio, J. C. Hanson, J. A. Rodríguez, R. Navarro, J. L. G. Fierro 407

P-107 EFECTO DE LA VELOCIDAD ESPACIAL EN LA DESCOMPOSICIÓN CATALÍTICA DE METANO UTILIZANDO CATALIZADORES DE Fe ($Fe:Al_2O_3$ y Fe:Mo:MgO)

S. de Llobet, D. Torres, R. Utrilla, J. L. Pinilla, M. J. Lázaro, I. Suelves, R. Moliner 409

P-108 CATALIZADORES DE Ni-Cu PARA LA DESCOMPOSICIÓN CATALÍTICA DE METANO: OPTIMIZACIÓN DEL CONTENIDO EN Cu

D. Torres, S. de Llobet, R. Utrilla, J. L. Pinilla, M. J. Lázaro, I. Suelves, R. Moliner 411

P-109 ACTIVIDAD Y ESTRUCTURA DE FOTOCATALIZADORES BASADOS EN SOLUCIONES SÓLIDAS DE ZnS ($Zn_{1-x}M_xS$, M=In, Ag, Cu) PARA LA DISOCIACIÓN DE AGUA BAJO LUZ VISIBLE

R. M. Navarro, C. T. Garrido-Ceca, S. M. Al-Zahrani, J. L. G. Fierro 413

P-110 REFORMADO OXIDATIVO DE ETANOL CON VAPOR DE AGUA EN REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO DE DOS ZONAS CON CATALIZADOR Ni/Al_2O_3

L. Pérez-Moreno, J. Soler, J. Herguido, M. Menéndez 415

P-111 PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE REFORMADO CON VAPOR DE GLICEROL SOBRE CATALIZADORES $NiSn/MgO-Al_2O_3$: EFECTO DE LA ADICIÓN DE MgO

L. F. Bobadilla, A. Penkova, F. Romero-Sarria, M. A. Centeno, J. A. Odriozola 417

P-112 INFLUENCIA DEL PRECURSOR EN LA PREPARACIÓN DE CATALIZADORES Ni/SiC PARA EL TRI-REFORMADO DE METANO

J. M. García-Vargas, F. Dorado, P. Sánchez, B. Gómez-Monedero, J. L. Valverde 419

P-113 REACCIÓN "ONE-POT" PARA LA OBTENCIÓN DE DIHIDROPIRIMIDINONAS MEDIANTE UN PROCESO QUIMICAMENTE SOSTENIBLE

A. Corma, V. López Prado, M. J. Sabater 421

P-114 MECANISMO Y ESTUDIO ISOTÓPICO DEL REFORMADO SECO DE METANO CON UN CATALIZADOR MODELO Pt-ALÚMINA

M. García-Diéguez, I. S. Pieta, M. C. Herrera, M. A. Larrubia, L. J. Alemany 423

P-115 PRODUCCIÓN DE H_2 (+CO) MEDIANTE REFORMADO DE METANO CON CATALIZADORES BASADOS EN NÍQUEL MODIFICADOS CON Pt y Rh

A. Jiménez-García, J. B. Lozano-Torelli, M. García-Diéguez, M. C. Herrera, M. A. Larrubia, L. J. Alemany 425

P-116 ESTUDIO TERMOGRAVIMÉTRICO DEL EFECTO CATALÍTICO DE ÓXIDOS DE NÍQUEL Y HIERRO EN EL REFORMADO SECO DE METANO

D. Campos, A. Palacios, P Durán, E. Romero, J. Herguido, J. A. Peña 427

P-117 EFECTO DEL SOPORTE EN CATALIZADORES DE Co PARA EL REFORMADO DE METANO CON CO_2

D. San José-Alonso, M. J. Illán-Gómez, M. C. Román Martínez, S. De Miguel 429

P-118 ACTIVIDAD, SELECTIVIDAD Y ESTABILIDAD DE UN CATALIZADOR $PtNi/Al_2O_3$ EN EL REFORMADO SECO DE METANO

S. de Miguel, M. J. Illán, S. Maina, M. C.Román, D. San José, J. Vilella..... 431

P-119 CATALIZADORES DE Ru EN TITANOSILICATO MICROPOROSO ETS-10 PARA EL REFORMADO DE CH_4

B. Faroldi, L. Cornaglia, E. Lombardo, S. Irusta, J. Santamaría..... 433

P-120 REFORMADO DE ETANOL CON $Pt/CeO_2/ZrO_2$/BENTONITA: ESTABILIZACIÓN EN REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO DE DOS ZONAS

L. Pérez-Moreno, R. Olivera, J. Soler, J. Herguido, V. Cortés Corberán, M. Menéndez..... 435

P-121 DESARROLLO DE REACTORES ESTRUCTURADOS BASADOS EN MALLAS METÁLICAS DE FILTRACIÓN

V. Martínez-Hansen, N. Latorre, C. Royo, E. Romeo, A. Monzón 437

P-122 HIGH-PRESSURE FIXED-BED MICROREACTION SYSTEM FOR HETEROGENEOUSLY CATALYZED REACTIONS

A. Bansode, B. Kimmerle, A. Urakawa 439

P-123 RECUBIRMIENTO DE MONOLITOS DE MALLAS METÁLICAS APILADAS PARA LA ELIMINACIÓN DE HOLLÍN

E. Banús, O. Sanz, E. E. Miró, M. Montes 441

P-124 DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE ETANO SOBRE CATALIZADORES MIXTOS DE Ni-W-O

B. Solsona, P. Concepción, A. Dejoz, F. Ivars, I.Vázquez, J. M. López Nieto 443

P-125 CATALIZADORES NANOESTRUCTURADOS MoVNbTeO SOPORTADOS EN γ-Al_2O_3 PARA LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN PARCIAL DE PROPANO

R. López, M. O. Guerrero-Pérez, M. A. Bañares 445

P-126 EFECTO DE LA CO-ALIMENTACIÓN DE O_2 EN LA OXIDESHIDROGENACIÓN DE ETANO CON CO_2 SOBRE ZrO_2-CeO_2 NANOESTRUCTURADO DOPADO CON CALCIO

P. Navarro, A. Gómez, E. Martínez, V. Cortés Corberán 447

P-127 EPOXIDACIÓN DE CICLOHEXENO CON HIDROPERÓXIDO DE TERTBUTILO CON CATALIZADORES HETEROGÉNEOS DE MOLIBDENO

S. Morales-de la Rosa, J. M. Campos-Martin, P. Terreros, J. L. G. Fierro..... 449

P-128 OXIDACIÓN SELECTIVA DE FURFURAL CON CATALIZADORES BASADOS EN ÓXIDOS DE VANADIO

N. Alonso-Fagúndez, M. López Granados, R. Mariscal, M. Ojeda..... 451

P-129 EFECTO DEL RECUBRIMIENTO DE VANADIO Y FOSFORO EN LOS CATALIZADORES TIPO VPO SOPORTADOS EN LA REACCIÓN DE AMMONOXIDACIÓN DE PROPANO

E. Mikolajska, A. E. Lewandowska, M. A. Bañares 453

P-130 CATALIZADORES DE Ni/Al_2O_3 EN POLVO Y ESTRUCTURADOS PARA LA DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE ETANO

J. P. Bortolozzi, L. B. Gutierrez, M. A. Ulla..... 455

P-131 OXIDACIÓN PREFERENCIAL DE CO CON CATALIZADORES DE CuO SOPORTADO SOBRE CeO_2 NANOCRISTALINO

A. Arango-Díaz, J. Jiménez-Jiménez, A. Jiménez-López, P. Núñez, J. Marrero, E. Moretti, A. Talon, M. Lenarda, E. Rodríguez-Castellón 457

P-132 CATALIZADORES CuO/CeO_2 PARA CO-PROX: EFECTO DE LA CARA EXPUESTA POR EL CeO_2

M. Monte-Caballero, D. Gamarra, A. López Cámara, D. Olea, L. E. Chinchilla, A. B. Hungría, G. Munuera, J. C. Conesa, A. Martínez-Arias..... 459

P-133 ORO SOPORTADO EN ARCILLAS PILARIZADAS PARA LA REACCION DE OXIDACIÓN DE CO: EFECTO DEL TAMAÑO DE AGREGADO

A. Álvarez, S. Moreno, R. Molina, M. A. Centeno, J. A. Odriozola..... 461

P-134 EFECTO DE LA MORFOLOGÍA DE Co_3O_4 EN LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN TOTAL DE CO

A. Álvarez, S. Ivanova, A. García- Sánchez, M. A. Centeno, J. A. Odriozola 463

P-135 MONOLITOS METÁLICOS PARA LA COMBUSTIÓN DE CO: INFLUENCIA DEL SUSTRATO METÁLICO

L. M. Martínez T, O. Sanz, M. A. Centeno, J. A. Odriozola 465

P-136 INFLUENCIA DEL PRECIPITANTE EN EL COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DE SISTEMAS Au/CERIO-ZIRCONIO FRENTE A LA OXIDACIÓN DE CO

E. del Río, S. Collins, J. J. Delgado, G. Blanco, M. López-Haro, X. Chen, J. M. Cíes, J. J. Calvino, S. Bernal 467

P-137 Au/CeO_2 NANOPARTICULADO SOPORTADO SOBRE SBA-15 DOPADA CON Zr PARA LA OXIDACIÓN PREFERENCIAL DE CO (PROX-CO)

Á. Reyes-Carmona, A. Jiménez-López, A. Talón, E. Moretti, M. Lenarda, E. Rodríguez-Castellón 469

P-138 OXIDACIÓN PREFERENCIAL DE CO EN PRESENCIA DE H2 (PROX) SOBRE CATALIZADORES TIPO $Au/Ce_{1-x}EuxO_{2-x/2}$

W. Y. Hernández, F. Romero-Sarria, M. A. Centeno, J. A. Odriozola 471

P-139 CATALIZADORES MONOLÍTICOS PARA LA OXIDACIÓN PREFERENCIAL DE CO

L. Gómez, I. Tiscornia, N. Navascués, A. Boix, E. Miró 473

P-140 INFLUENCIA DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA ZSM-5 EN LA CONVERSIÓN DIRECTA DE GAS DE SÍNTESIS A DME

A. García-Trenco, A. Martínez 475

P-141 SELECTIVIDAD DE CATALIZADORES Pt/H-TIPO HACIA LA APERTURA DE ANILLOS EN REACCIONES DE HIDROCRAQUEO DE POLIESTIRENO

E. G. Fuentes, M. P. González, J. I. Gutiérrez, R. López, J. R. González 477

P-142 ESTUDIO DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN ÓPTIMAS PARA LA PRODUCCIÓN DE OLEFINAS LIGERAS EN PROCESOS DE CRAQUEO CATALÍTICO DE ACEITES VEGETALES

J. A. Botas, D. Serrano, A. García, R. Ramos 479

P-143 SÍNTESIS DEL ÁCIDO ADÍPICO A PARTIR DE CICLOHEXENO CATALIZADA POR SALES DE POLIOXOMETALATOS

J. Alcañiz, G. Trauwein, B. El Bakkali, M. Román 481

P-144 ISOMERIZACIÓN DE POSICIÓN Y ESQUELETO DE PENT-1-ENO Y HEX-1-ENO SOBRE ZEOLITA HZSM-5 MODIFICADA CON POTASIO

I. Coleto, D. Esquivel, M. I. López, M. A. Carmona, M. Mora, J. R. Ruiz, R. Roldán, J, P. Gómez, C, Jiménez-Sanchidrián, F, J. Romero-Salguero 483

P-145 DESACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR EN LA SÍNTESIS DE DME A PARTIR DE ALIMENTACIONES CON CO_2

I. Sierra, J. Ereña, A. Ateka, A. T. Aguayo, A. G. Gayubo, J. Bilbao 485

P-146 REGENERACIÓN DEL CATALIZADOR BIFUNCIONAL EN LA SÍNTESIS DE DME EN UNA ETAPA

J. Ereña, I. Sierra, A. Ateka, A. T. Aguayo, J. M. Arandes, J. Bilbao 487

P-147 ESTUDIO CINÉTICO DE LA DESHIDROGENACIÓN DE CICLOHEXANOL A CICLOHEXANONA

A. Romero, A. Santos, F. Pardo, E. Simón, J. M. Rosas 489

P-148 REGENERACIÓN DE CATALIZADORES CON CO_2 EN LA REACCIÓN DE OBTENCIÓN DE ESTIRENO A PARTIR DE ETILBENCENO

O. Irún, J. Lasobras, J. Soler, E. Francés, J. Herguido, M. Menéndez 491

P-149 ACTIVACIÓN POR CO-ALIMENTACIÓN DE N-BUTANO DEL MECANISMO DE TRANSFORMACIÓN DEL METANOL EN OLEFINAS SOBRE ZEOLITA HZSM-5

D. Mier, A. Ateka, M. Gamero, A. T. Aguayo, J. Bilbao, A. G. Gayubo 493

P-150 INTENSIFICACIÓN EN LA PRODUCCIÓN DE PROPILENO A PARTIR DE 1-BUTENO CON CATALIZADORES DE DIFERENTE SELECTIVIDAD DE FORMA Y ACIDEZ

E. Epelde, J. Bilbao, M. Gamero, A. T. Aguayo, A. G. Gayubo 495

P-151 EFECTO DEL AGUA EN LA SÍNTESIS DE ETBE A PARTIR DE ETANOL Y FRACCIÓN C4 CATALIZADA CON LA RESINA ÁCIDA AMBERLYST™ 35

R. González, J.H. Badía, C. Fité, F. Cunill, K-D. Topp, R. Olsen 497

P-152 EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DE Ru EN LA SÍNTESIS FISCHER-TROPSCH

J. M. González-Carballo, J. Yang, S. García, M. Ojeda, A. Holmen, J. L. G. Fierro, S. Rojas ... 499

P-153 DESACTIVACION POR COQUE DE CATALIZADORES BIFUNCIONALES DE Pt-Pd EN EL HIDROPROCESADO DE LCO

A. Gutiérrez, P. Castaño, M. J. Azkoiti, J. M. Arandes, J. Bilbao 501

P-154 ELECTROOXIDACIÓN DE ALCOHOLES CON CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE NANOFIBRAS DE CARBONO

D. Sebastián, E. Lanao, I. Suelves, R. Moliner, M. J. Lázaro 503

P-155 LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE Fe APOYÓ DE MONTMORILLONITE CATALIZADORES HACIA EL CRECIMIENTO DE CNT PARA APLICACIONES DE DMFC

D. Manikandan, R. V. Mangalaraja, R. E. Ávila 505

P-156 UTILIZACIÓN DE DENDRÍMEROS EN LA SÍNTESIS DE CATALIZADORES DE Pt-Ru SOPORTADOS SOBRE NANOFIBRAS DE CARBONO PARA PEMFC

J. Calderón, M. Lázaro, L. Calvillo, M. Martínez, J. L. Rodríguez, E. Pastor 507

P-157 METANACIÓN SELECTIVA DE CO CON CATALIZADORES DE Ru DEPOSITADO SOBRE NANOFIBRAS DE CARBONO

V. Jiménez, P. Panagiotopoulou, P. Sánchez, J. L. Valverde, A. Romero 509

P-158 REDUCCIÓN DE MPV DE CROTONALDEHIDO A 2-BUTENOL SOBRE NITRATOS DE AL, GA, IN Y ZIRCONILO: INFLUENCIA DEL IÓN NITRATO

J. F. Miñambres, M. A. Aramendia, J. M. Marinas, A. Marinas, F. J. Urbano 511

P-159 HIDROGENACIÓN DE 2 – TERCBUTILFENOL EN FASE GAS SOBRE CATALIZADORES DE NÍQUEL

J. A. Díaz, R. Díaz, J. L. Valverde, A. Romero 513

P-160 TRANSFORMACIÓN DE γ-VALEROLACTONA EN ÁCIDO PENTANOICO CON CATALIZADORES Pt/Nb-Ce-O

R. Buitrago, L. Pastor Pérez, J. C. Serrano Ruiz, A. Sepúlveda Escribano, F. Rodríguez Reinoso, J. A. Dumesic 515

P-161 MODULACIÓN DE LA ESTEREOSELECTIVIDAD POR INMOVILIZACIÓN DE CATALIZADORES QUIRALES

J. M. Fraile, J. I. García, N. García, L. Gasco, C. I. Herrerías, B. López-Sánchez, J. A. Mayoral, A. C. Miñana, I. Pérez, E. Pires, M. Roldán, J. Santafé-Valero, D. Schmitz, I. Villalba 517

P-162 RECUBRIMIENTOS DE Pt -ZSM5 SOBRE Si MACROPOROSO CON ELEVADA RELACION S/V EN COMBUSTION DE COVs

I. Marín, D. Vega, S. Núñez, M. Urbiztondo, R. Mallada, M. P. Pina, A. Rodríguez, J. Santamaría 519

P-163 HIDROGENACION DE NITROBENCENO Y CLORONITROBENCENO SOBRE CATALIZADORES DE Pt SOPORTADOS EN MESOESTRUCTURAS DE TiO_2 Y ZrO_2

C. H. Campos, P. Reyes, C. Torres, M. Oportus, J. L. G. Fierro 521

P-164 CATALIZADORES ENANTIOSELECTIVOS AUTOSOPORTADOS RECUPERABLES BASADOS EN BISOXAZOLINAS PARA LA REACCIÓN DE HENRY

J. I. García, C. I. Herrerías, J. A. Mayoral, A. C. Miñana 523

P-165 HIDROGENACIÓN QUIMIOSELECTIVA DE CROTONALDEHIDO SOBRE Pt/ZnO. OPTIMIZACIÓN DE PRODUCCIÓN DE 2-BUTENOL: DISEÑO FACTORIAL

J. Hidalgo-Carrillo, A. Marinas, J. M. Marinas, M. A. Aramendía, F. J. Urbano 525

P-166 ACILACIÓN FRIEDEL-CRAFTS DEL VERATROL CON ANHIDRIDO ACÉTICO SOBRE MATERIALES Zr-SBA-15

M. D. Gracia, E. Losada, J. M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero 527

P-167 ALQUILACIÓN FRIEDEL-CRAFTS DEL p-XILENO CON ALCOHOL BENCÍLICO SOBRE MATERIALES MICROPOROSOS Y MESOPOROSOS

E. Losada, M. D. Gracia, J. M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero..... 529

P-168 HIDROGENACION DE NITROCOMPUESTOS SOBRE CATALIZADORES DE Au/TiO_2

C. Torres, C. Campos, M. Oportus, P. Reyes..... 531

P-169 CATALIZADOR RhDUPHOS INMOVILIZADO EN NANOTUBOS DE CARBONO

C. C. Gheorghiu, M. C. Román-Martínez, C. Salinas-Martínez de Lecea 533

P-170 ESTUDIO CINÉTICO DE LA OLIGOMERIZACIÓN DE ISOAMILENOS EN FASE LÍQUIDA CATALIZADA POR UNA RESINA MACRORETICULAR SULFONADA

M. Granollers, J.F. Izquierdo, C. Fité, E. Ramírez, F. Cunill..... 535

P-171 CONDENSACIÓN DE KNOEVENAGEL SOBRE SISTEMAS MIXTOS MgO-TiO_2 y ZrO_2-TiO2, PROMOVIDA POR MICROONDAS

L. Álvarez, M. A. Aramendía, V. Borau, A. Marinas, J. M. Marinas, F. J. Urbano..... 537

P-172 HIDROGENOLISIS DE SORBITOL PARA OBTENER 1,2-PROPANODIOL Y OTROS PRODUCTOS DE INTERÉS

I. Murillo, F. Vila, R. Mariscal, M. López Granados,J. L. G. Fierro..... 539

P-173 HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE CITRAL SOBRE CATALIZADORES MONOMETÁLICOS DE Ru, Pt Y Ni SOPORTADOS SOBRE ZEOLITA KL

J. Álvarez-Rodríguez, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, A. Arcoya..... 541

P-174 NUEVOS MATERIALES HÍBRIDOS INORGÁNICO-ORGÁNICOS ÚTILES EN LA SÍNTESIS DE QUINOLINAS: TAMICES MOLECULARES SBA-15 FUNCIONALIZADOS

J. López-Sanz, M. Sturm, E. Pérez-Mayoral, R. M. Martín-Aranda, A. J. López-Peinado 543

P-175 CATALIZADORES BÁSICOS EN LA ISOMERIZACIÓN DE ÁCIDO LINOLEICO

X. Cardó, O. Bergadà, Y. Cesteros, P. Salagre..... 545

P-176 HIDROGENACIÓN DE VAINILLINA EN EMULSIONES ESTABILIZADAS POR NANOHÍBRIDOS SiO_2-SWNT

F. Cazaña, M.T. Jimare, E. Romeo, D. Resasco, A. Monzón 547

P-177 REACCIONES DE INSERCIÓN DE CARBENOIDES DE COBRE EN ENLACES C-H EN POSICIÓN BENCÍLICA

J. M. Fraile, J. A. Mayoral, J. Santafé-Valero 549

ÍNDICE DE AUTORES 551

CONFERENCIAS PLENARIAS

STRUCTURING CATALYSTS ON THE NANOSCALE: DESIGNER CATALYSTS IN A GREEN FUTURE

F. Kapteijn and J. Gascon

Catalysis Engineering, Delft University of Technology, Delft, The Netherlands
f.kapteijn@tudelft.nl; j.gascon@tudelft.nl

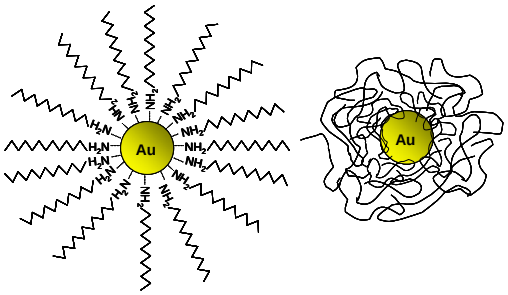
INTRODUCTION

Catalysis is an essential, often invisible, part of our society with a visible success. Over 80% of our chemicals have 'seen' at least one catalyst in their production process. As society is facing a strong need to incorporate renewable materials in our production of chemicals and energy, once again an important role is reserved for catalysis.

This lecture will however not focus on the catalytic conversion routes of renewables, excellent reviews exist [1], but on new elegant and promising developments in the field of catalysis, that may eliminate existing limitations of current catalysts or open new ways of processing (new) feeds catalytically. These catalytic systems will help realizing the transformation towards a sustainable future.

The main theme will be on structured catalysts, comprising separately synthesized nanocatalysts and their immobilization, metal organic frameworks, and membrane catalyst composites, indicated here as designer catalysts.

NANOCATALYSTS

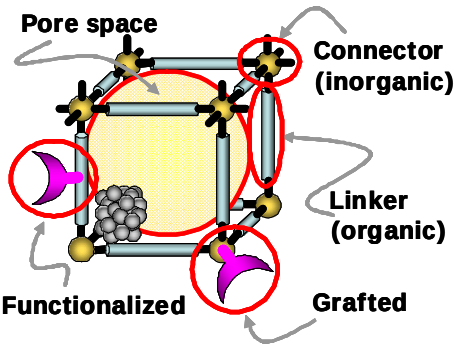


Supported solid catalysts are conventionally made by impregnation of a support with a precursor of the active phase, or by deposition or precipitation of such a phase on the support. Subsequently this precursor is transformed into the active material. In both cases the interaction between the support and the intermediate phases strongly determines the final structure, morphology and performance of the catalyst. With multicomponent systems the picture becomes even more complex.

The separate preparation of nanoparticles of metals or their alloys and subsequent deposition on a support, decouples the interaction with the support during the preparation, giving unprecedented degrees of synthetic freedom. Not only high performance catalysts can be produced, but this allows now the study of the metal-support interaction, undisguised by the synthetic procedure.

Nanoparticles produced by wet chemistry are usually protected by so-called capping agents or surfactants to stabilize the dispersion. This introduces new questions to be addressed such as: what capping agents can be used, should they be removed before application, what is their effect on the stability and catalyst performance. [2]

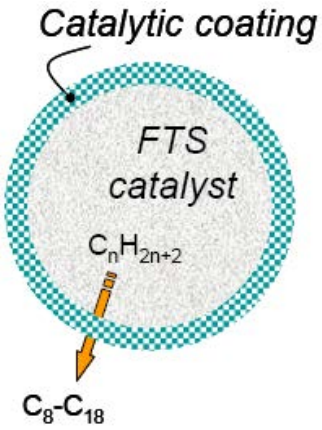
METAL ORGANIC FRAMEWORKS



Metal Organic Frameworks (MOFs) are a new class of porous crystalline solids next to the well-known full inorganic zeolites. Their structure from organic and inorganic constituents allows a plethora of possibilities to introduce catalytic functionalities and perform catalysis. [3,4,5]

Very thermostable systems exist that offer outlook for catalytic applications. An increasing number of catalytic examples appear in literature based on pre- and post-synthetic modifications, of which a few generic routes have been developed. The ultimate challenge in this research area is the manufacture of multifunctional catalysts.[6]

MEMBRANE CATALYSTS



Pursuing the idea to produce the ideal nanocatalyst, the interaction with the support may ruin the nice work. Alternatively, operational conditions may lead to undesired agglomeration of the nanoparticle with loss of performance. An inert, porous protective coating may avoid this sintering, while the properties are maintained. [7]

Unselective catalysts may be turned into selective systems by a selective coating that allows only the escape of the desired product, eliminating the otherwise necessary separation process. An enormous reduction in separation energy is then obtained. [8]

Also in the case of MOFs core shell catalytic systems are a future challenge in which highly reactive intermediates can be directly converted further into more stable desired products in a one-pot process. Especially in the conversion of renewables this is a highly desired approach where intermediates separation is furthermore highly costly.

The mentioned structured catalytic systems will be highlighted and their potential for process intensification and green chemistry will be indicated.

LITERATURE

[1] A. Corma, S. Iborra, and A. Velty. *Chemical Reviews* 107 (6):2411-2502, 2007.
[2] A. Quintanilla, V. C. L. Butselaar-Orthlieb, C. Kwakernaak, W. G. Sloof, M. T. Kreutzer, and F. Kapteijn. *J.Catal.* 271 (1):104-114, 2010.
[3] D. Farrusseng, S. Aguado, and C. Pinel. *Angew. Chemie-Int.Ed.*48 (41):7502-7513, 2009.
[4] A. Corma, H. Garcia, and F. X. L. Xamena. *Chemical Reviews* 110 (8):4606-4655, 2010.
[5] J. Gascon, U. Aktay, G. P. M. van Klink, and F. Kapteijn. *J.Catal.* 261:75-87, 2009.
[6] J. Juan Alcañiz, E. V. Ramos-Fernández, U. L. lafont, J. Gascon, and F. Kapteijn. *J.Catal.* 269 (1):229-241, 2010.
[7] N. Nishiyama, K. Ichioka, D. H. Park, Y. Egashira, K. Ueyama, L. Gora, W. D. Zhu, F. Kapteijn, and J. A. Moulijn. *Ind.Eng.Chem.Res.* 43 (5):1211-1215, 2004.
[8] D. Van Vu, M. Miyamoto, N. Nishiyama, Y. Egashira, and K. Ueyama. *J.Catal.* 243 (2):389-394, 2006.

COMPLEJOS IRIDIO-FOSFINA: DE LA QUÍMICA ORGANOMETÁLICA A LA CATÁLISIS HOMOGÉNEA

Luis A. Oro[1,2], **Eduardo Sola**[2]

Departamento de Química Inorgánica,
[1,2]Instituto Universitario de Catálisis Homogénea,
[2]Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón
Universidad de Zaragoza-CSIC, 50009 Zaragoza
E-mail: oro@unizar.es

INTRODUCCIÓN

Una de las contribuciones más importantes de la química organometálica de los metales del grupo del platino ha sido su capacidad de conjugar importantes aplicaciones catalíticas con la elucidación detallada de los mecanismos de reacción catalítica. Resulta relevante señalar que la química organometálica es el área de la química, que más premios Nobel ha obtenido en los últimos diez años, y en todos los casos han sido por aplicaciones de compuestos organometálicos en catálisis homogénea. Así a los recientes galardonados de 2010, Heck, Negishi y Suzuki, por sus contribuciones a las reacciones de acoplamiento carbono-carbono por compuestos de paladio, deben recordarse las aportaciones a las reacciones de metátesis de olefinas de Grubbs, Schrock y Chauvin, premios Nobel 2005, y las distinciones a Knowles, Sharpless y Noyori, premios Nobel 2001, por sus contribuciones en síntesis enantioselectiva.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Estudios recientes de la química de iridio ponen de manifiesto su aplicación creciente en síntesis orgánica y su versatilidad para estudios mecanicistas [1]. En este contexto, en nuestro laboratorio hemos estudiado algunos complejos, mono- y dinucleares, de iridio con la fosfina básica trisopropilfosfina [2-6], que muestran una interesante química y proporcionan valiosa información acerca de los mecanismos de hidrogenación catalítica.

Hidruro-complejos catiónicos de iridio con ligandos trisopropilfosfina son excelentes catalizadores homogéneos para reacciones catalíticas diversas [1]. En particular, dihidruro-complejos mononucleares de iridio de formulación $[IrH_2(PiPr_3)(NCCH_3)_3]BF_4$ o $[(\eta^6\text{-areno})IrH_2(PiPr_3)]BF_4$ son eficientes catalizadores de hidrogenación, y han permitido la identificación de un elevado número de especies intermedias que proporcionan información detallada sobre el mecanismo de las reacciones.

La observación y caracterización de las especies intermedias se ha realizado mediante observaciones espectroscópicas, especialmente por resonancia magnética nuclear. Se han estudiado las especies formadas por adición de alquenos, alquinos e iminas a los catalizadores catiónicos conteniendo especies hidruro-isopropilfosfina-iridio, así como los productos formados por reacción con hidrógeno. Estos estudios han permitido la

observación de diversos tipos de reacciones organometálicas, entre las que se incluyen reacciones de activación C-H y acoplamiento C-C [3, 4].

Los estudios realizados sobre tetra- o tri-hidruro-complejos de iridio (III) con ligandos puente pirazolato, de formula $[Ir_2(\mu\text{-}pz)_2(\mu\text{-}H)X(H)_2(PiPr_3)_2(NCCH_3)]$ (X = H, Cl) han permitido constatar que la transmisión de los efectos *trans* de los ligandos a lo largo del complejo dinuclear incide de forma notable en la reactividad de estos compuestos. Se ha investigado en detalle el mecanismo de la hidrogenación de difenilacetileno por el complejo $[Ir_2(\mu\text{-}pz)_2(\mu\text{-}H)(H)_3(PiPr_3)_2(NCCH_3)]$, que ha permitido poner de manifiesto la existencia de un mecanismo dinuclear, en el que los dos centros metálicos intervienen de un modo concertado como consecuencia de la migración de hidruros puente. Durante estos estudios se han detectado complejos dinucleares de iridio con ligandos alqueno, alquil, vinil y dihidrógeno. En particular, la hidrogenación de difenilacetileno ha permitido una comparación entre catálisis dinuclear y mononuclear, que muestra que, en este caso, la hidrogenación dinuclear es superior a la mononuclear [4].

El complejo mononuclear $[(\eta^6\text{-areno})IrH_2(PiPr_3)]BF_4$ y las especies dinucleares generadas por tratamiento con ácido del compuesto $[Ir_2(\mu\text{-}pz)_2(\mu\text{-}H)(H)_3(PiPr_3)_2(NCCH_3)]$ son eficientes catalizadores de hidrogenación de iminas, en condiciones suaves. Los estudios realizados ponen de manifiesto que con este tipo de substrato, las hidrogenaciones transcurren a través de mecanismos de esfera externa, en los que no se produce coordinación directa de la imina con el centro metálico. En el caso del $[(\eta^6\text{-areno})IrH_2(PiPr_3)]BF_4$ la catálisis transcurre a través de un mecanismo bifuncional similar al propuesto por Noyori para hidrogenaciones de enlaces C=O, mientras que para el sistema catalítico derivado de $[Ir_2(\mu\text{-}pz)_2(\mu\text{-}H)(H)_3(PiPr_3)_2(NCCH_3)]$ el mecanismo es de tipo iónico [3, 5, 6].

AGRADECIMIENTOS

Nuestro agradecimiento a todos los colaboradores que han contribuido a la realización de estos trabajos.

BIBLIOGRAFÍA

[1] L. A. Oro and C. Claver, Eds, *Iridium Complexes in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, 15 (2009).

[2] H. Werner, *Landmarks in Organo-Transition Chemistry, A Personal View*, Springer, (2009).

[3] L. A. Oro, *Iridium Complexes in Organic Synthesis*, L.A. Oro and C. Claver, Eds, Wiley-VCH, 15 (2009).

[4] L. A. Oro and E. Sola, *Recent Advances in Hydride Chemistry*, R. Poli and M. Peruzzini, Eds, Elsevier, 299 (2001).

[5] M. Martín, E. Sola, S. Tejero, J. L. Andrés, L. A. Oro, *Chem. Eur. J., 12*, (2006) 4043.

[6] M. Martín, E. Sola, S. Tejero, J. A. López, L. A. Oro, *Chem. Eur. J., 12*, (2006) 4057.

RECENT TRENDS IN NATURAL AND BIO-GAS CONVERSION

L. Dreibine, D. Farrusseng, Y. Schuurman, A.C. van Veen, A.B. Sorokin, C. Mirodatos

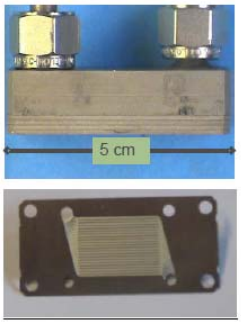
IRCELYON, UCBL, CNRS
Claude.Mirodatos@ircelyon.univ-lyon1.fr

Methane, the primary constituent of natural gas (NG) or substitute natural gas (SNG), is indeed vastly underutilized in chem ical production as compared to its use as energy vector for heat and electricity (co)generation. Limiting factors include the remote locations of proved reserves (NG), its rela tively high transporta tion and purification costs (NG and SNG), and basically its molecular thermodynamic and kinetic stability.

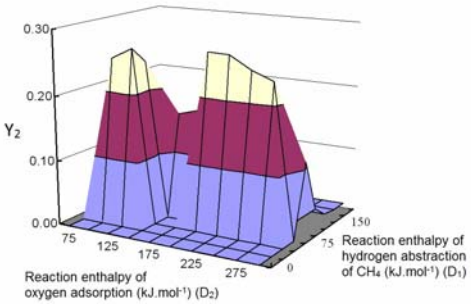
The 9th Novel Gas Conversion Symposium (NGCS) held in Lyon in 2010 gave an opportunity to present and di scuss new trends in NG a nd SNG catalytic conversion and/or cleaning with in the in ternational academic and industrial co mmunity. Other trends are revealed by the recent large EU projects involving NG conversion to chemicals.

This presentation aims at introducing some of these new trends and advances:

i) methane chemical conversion



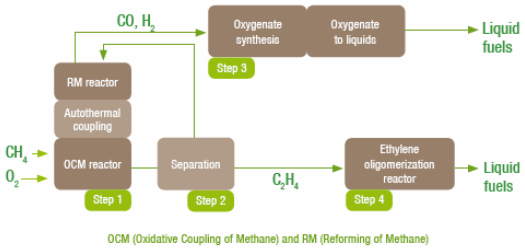
- Intensified high tem perature methane reforming: Oxy-reforming is by far the most common route fo r producing hydrogen (and further on ammonia and all N-based chem icals), new trends are essentially related to catalyst and process engi neering, i.e. the developm ent of intensified reformers, integrating several process routes to improve heat management and process eco-d esign. Here can be seen a m icro reactor developed for methane steam reforming [1].



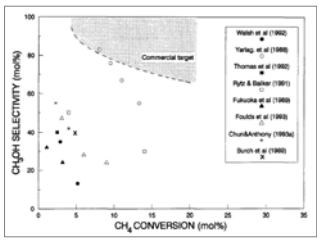
- Unconventional high tem perature direct m ethane conversion to higher hydrocarbons: Oxidative coupling of methane is com ing back to th e scene after the present oil price crisis giv ing the tremendous research effort during the 90ties a certain revival. Renewed approaches like reinvestigating micro-kinetics and catalysts descriptors for establishing QSAR predictive models can be quoted [2]. Using dense m embrane reactors allows feeding OCM catalysts in a controlled m anner, which is shown to improve C2 productivity [3].

In contrast, the high temperat ure partial oxidation to methanol remains a challenge and waits still for breakthroughs.

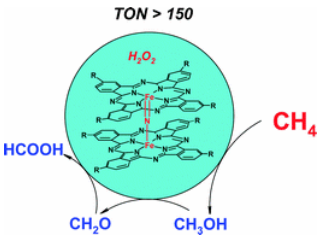
From an engineering point of view, integrated processes aiming at producing transportation fuels via ethylene and syngas, then m ethanol production followed by oligom erisation into liquid fuels are under d evelopment as illus trated here for the FP7 OCMOL project [4].



- Low temperature processes like direct routes to methanol remain extremely challenging, either for hom ogeneous or heterogeneous strategies. However, new m ulti-step processes, which prevent the simultaneous contact of m ethane and oxygen on a redox catalyst able to activat e methane at low te mperature might be prom ising since, as illu strated here, they might lead to methanol yields sufficiently h igh to compete with the class ical indirect route via syngas generation [5].



- Bio-inspired oxidation of m ethane into m ethanol and form ic acid in water catalyzed by binuclear macrocyclic complexes such as N-bridged diiron phthalocyanine com plex has also been shown to challenge the natu ral activation of m ethane by monooxygenase enzymes (MMO) [6]. This is a prom ising approach in low temperature oxidation catalysis.



ii) NG and SNG gas cleaning

The increasing world energy dem and and th e stringent environm ental regulations promote new research on gas cleaning for highly contaminated NG (sour gas or low-Btu gas) or SNG before downstream use for chemicals and energy. Am ong the em erging cleaning/separation technologies, Pressure Sw ing Adsorption (PSA) allows gas treating without the use of che micals for produci ng marketable NG at high pressure, thus avoiding additional compression work. New m aterials adapted to PSA adsorption-desorption cycles have been developed such as large pores zeolites and MOF's. Material development adapted to carbon dioxide rem oval from acid gas till pipeline and further LNG grade can be quoted [7]. Other purificat ion requirements linked to the production of SNG from bio-mass can be m entioned as well as new challenges for academ ic research.

REFERENCES

[1] A.C. van Veen, Y. Schuurm an, C. Mirodatos, Handbook for m icroprocess engineering, Vol 3. "System, Process & Plant Engineering", V. Hessel, A. Renken, J.C. Schouten, and J. Yoshida, Eds, W iley VCH, 2009, pp75-98, and to appear in Topics in Catalysis, 2011.

[2] J.W. Thybaut, J. Sun, L. Olivier, A.C. Van Veen, C. Mirodatos and G.B. Ma rin, *Catal. Today*, 159 (2011) 29-36

[3] L. Olivier, S. Haag, C. Mirodatos, A.C. van Veen., *Catal. Today*, 142 (2009) 34-41.

[4] http://www.ocmol.eu/index.php

[5] J. Lercher et al, to be published

[6] A.B. Sorokin, E.V. Kudrik and D. Bouchu, *Chem. Commun.*, 2008, 2562–2564

[7] M. Tagliabue, D. Farrusseng, S. Vale ncia, S. Aguado, U. Ravon, C. Rizzo, A. Corma, C. Mirodatos, *Chem. Eng. J.* 155 (2009) 553-566.

COMUNICACIONES ORALES

ESTUDIO DE LA ELIMINACIÓN SIMULTÁNEA DE NOx y SOOT MEDIANTE TECNOLOGÍA NSR CON CATALIZADORES MODIFICADOS

M. Villén, I. S. Pieta, C. Herrera, M.A. Larrubia, L.J. Alemany
Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga
Campus de Teatinos s/n, 29071 Málaga, España. luijo@uma.es

INTRODUCCIÓN

Actualmente, el aumento de ventas en el mercado de automóviles con motores diesel debido a las condiciones de funcionamiento, está desembocando en la implantación de tecnologías más eficaces en la reducción de las emisiones contaminantes, orientadas especialmente a la emisión de NOx y material particulado (*soot*). Con objeto de reducir dichas emisiones se desarrollan filtros de partículas y se optimizan procesos de tratamiento de final de línea, como la tecnología NSR (*NOx-Storage-Reduction*). En dicho proceso se opera en condiciones cíclicas, alternándose una etapa oxidante en la que los NOx son retenidos sobre la superficie del catalizador en forma de nitritos y nitratos, con una etapa reductora (rica en combustible) en la que los NOx acumulados se mineralizan a N_2 y H_2O [1]. El objetivo del presente trabajo es el estudio de la eliminación simultánea de *soot* y NOx con catalizadores NSR mejorados.

EXPERIMENTAL

Se han sintetizado catalizadores, modelo (Pt-Ba/Al_2O_3) y modificados (Pt-K/Al_2O_3, Pt-K-Ba/Al_2O_3), sobre γ-Al_2O_3 comercial de alta temperatura de 144 m^2/g de área y 1 cm^3/g de volumen de poro. Los catalizadores fueron caracterizados mediante XRD, TEM y XPS.

La actividad de los catalizadores fue analizada empleando un reactor de lecho fijo trabajando en régimen transitorio (TRM), recogiéndose 200 ciclos, alternando una etapa oxidante (1000 ppm de NO + 3% O_2 en He) con una etapa reductora (2000 ppm de H_2 en He) sin purga intermedia. Además, se analizó la capacidad de eliminación de *soot (DeSoot)* en régimen dinámico, mediante combustión asistida, simulándose condiciones oxidantes similares a las descritas para TRM. El análisis de los gases de salida se realizó mediante MS.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla se muestran los resultados de conversión y selectividad a N_2 de los sistemas catalíticos sintetizados, observándose que el sistema modelo Pt-Ba/Al_2O_3, presenta una mayor actividad (98% de conversión), justificándose el cambio del Ba por el alcalino, K, o una mezcla Ba-K, tanto por el aumento de la selectividad a N_2 (100% para el catalizador Pt-K/TH) como por la mejora de la capacidad en eliminación de material particulado (*soot*); registrándose, además, una velocidad de acumulación cercana a 4 ppm de NOx por segundo para todos los sistemas analizados. En la Figura se muestran los perfiles de CO_2 durante la etapa de oxidación de *soot* (10% w/w) mediante la alimentación de una corriente de NO + O_2. La incorporación del alcalino o alcalinotérreo al sistema aumenta la capacidad de eliminación de material particulado y rebaja la temperatura de ignición, consecuencia de la reacción que tiene lugar entre el

soot y el NOx originado en la descomposición de los nitratos superficiales, así como a la reacción directa de dichos nitratos con *soot* [2].

Tabla. Conversión y selectividad a N_2

Catalizador	Conversión (%)	Selectividad (%)
Pt-Ba/TH	98	85
Pt-K/TH	78	100
Pt-K-Ba/TH	83	90

TRM @350 ºC. TH-Alúmina Puralox

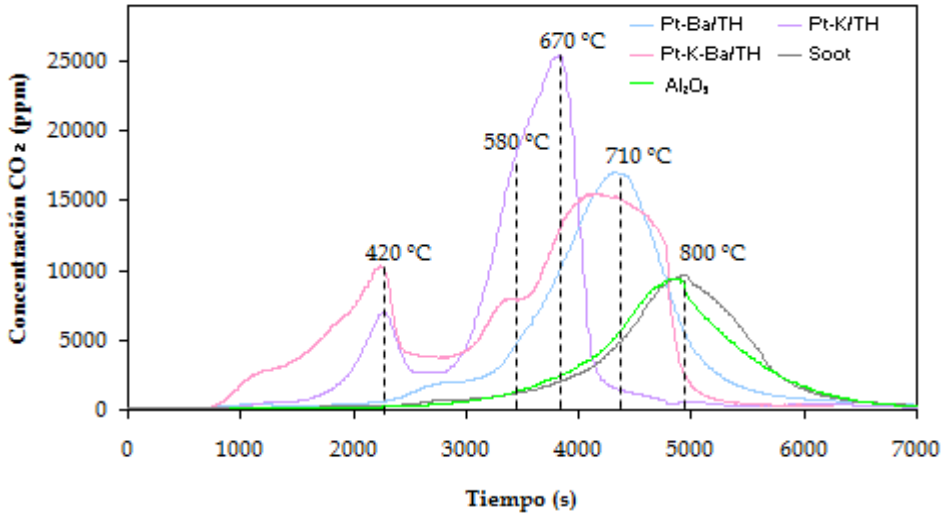


Figura. Perfil de CO_2 para la combustión asistida de soot en corriente de NO y O_2

Destacar la mayor eficacia en la eliminación de material particulado de los sistemas catalíticos en cuya formulación se encuentra presente el K, aunque menor en términos de conversión, debido posiblemente a la diferente naturaleza y movilidad de los nitratos asociados al componente de almacenamiento que se forman en la superficie catalítica, así como a la mayor retención de agua, facilitando la gasificación del material particulado [1,2,3]. Los catalizadores mejorados presentaron una regeneración superficial próxima a la obtenida con el sistema modelo lo cual se ha comprobado mediante experimentos DRIFT-MS [1,2,4].

AGRADECIMIENTOS

M.V.G agradece al Ministerio de Educación la Beca de Colaboración y el soporte económico del proyecto CTQ2009-10649.

BIBLIOGRAFIA

[1]. I.S. Pieta, M. García-Diéguez, C. Herrera, M.A. Larrubia, L.J. Alemany. J. Catal. 270 (2010) 256.
[2] Izabela-Stefanowicz-Pieta. Tesis Doctoral (2011).
[3] L. Castoldi, R. Matarrese, L. Lietti, P. Forzatti. Appl. Catal. B 90 (2009) 278.
[4] María Dolores Villén Guzmán. Proyecto Fin de Carrera (UMA, 2010).

ACTIVIDAD Y DURABILIDAD DE LAS FE-ZEOLITAS EN LA OXIDACIÓN DE TRICLOROETILENO

M. Romero-Sáez, D. Divakar, A. Aranzabal*, J.A. González-Marcos y J.R. González-Velasco

Grupo de Tecnologías Químicas para la Sostenibilidad Ambiental, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco/EHU, Apdo. 644, 48080 Bilbao, España.
**A. Aranzabal: FAX 946015963 e-mail: asier.aranzabal@ehu.es*

INTRODUCCIÓN

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs), como el tricloroetileno (TCE), son ampliamente usados en la industria, y sus riesgos medioambientales hacen necesaria su eliminación. La oxidación catalítica empleando H-zeolitas se presenta como una de las tecnologías más efectivas para su destrucción, debido fundamentalmente a sus bajas temperaturas de operación y su bajo consumo energético [1,2]. Las Fe-zeolitas son ampliamente empleadas en varios procesos catalíticos de oxidación y reducción, como la reducción selectiva de NO_X con NH_3, pero son pocos los estudios que emplean este catalizador en oxidación de compuestos orgánicos volátiles. El objetivo de este trabajo es seleccionar el método de incorporación del hierro más adecuado, en relación a la actividad y durabilidad de los catalizadores.

EXPERIMENTAL

Para este estudio el hierro fue incorporado a dos zeolitas diferentes [ZSM-5 (Si/Al=50) y BETA (Si/Al=25)] mediante diferentes procedimientos, como son intercambio iónico (II), intercambio iónico en estado sólido (IIES) e impregnación (IMP). En todos los casos el contenido final de Fe fue del 2%. Los catalizadores fueron preparados según se explica en [3]. La oxidación catalítica de TCE sobre todas las zeolitas modificadas se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica, alimentando 1000 ppmv de TCE y a temperatura y velocidad espacial variables. Los gases a la salida del reactor fueron analizados con un cromatógrafo de gases en línea. Las muestras fueron caracterizadas mediante fisisorción de N_2, TPD de NH_3, TPR de H_2, TEM, EPR, análisis de XRD y termogravimetría.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se ha observado que la incorporación de hierro produce un descenso del área BET independientemente del método de preparación empleado. Esto es debido al bloqueo de algunos poros por nanopartículas de Fe_2O_3. Los análisis de XRD no mostraron cambios en la estructura cristalina de las zeolitas tras la incorporación de hierro. Mediante EPR se ha observado que el Fe puede estar como iones aislados o en pequeños grupos (clúster). Por otra parte, mediante TEM se han observado partículas de Fe_2O_3. El contenido de cada una de estas especies en el catalizador es función del método de preparación. Así, mediante II se han encontrado principalmente iones aislados, especialmente a tiempo de preparación de 24 horas, mientras que con IIES e IMP se consiguen principalmente partículas de Fe_2O_3. Por otra parte se ha observado

que con II se consiguió una distribución más homogénea del metal debido a que la difusión en los microporos es mayor.

Las curvas de ignición (Fig. 1) para el caso de la zeolita ZSM-5 muestran que el método de preparación más adecuado es II llevado a cabo durante 24 horas. Por tanto, en vista de la caracterización realizada a los catalizadores, la mejora en la actividad que se produce en las Fe-zeolitas se puede atribuir a la presencia de mayor Fe en forma de iones aislados (más activos que en forma de clúster y partículas de Fe_2O_3) [4] y al tiempo de intercambio iónico, que facilita la dispersión del Fe al interior de la zeolita.

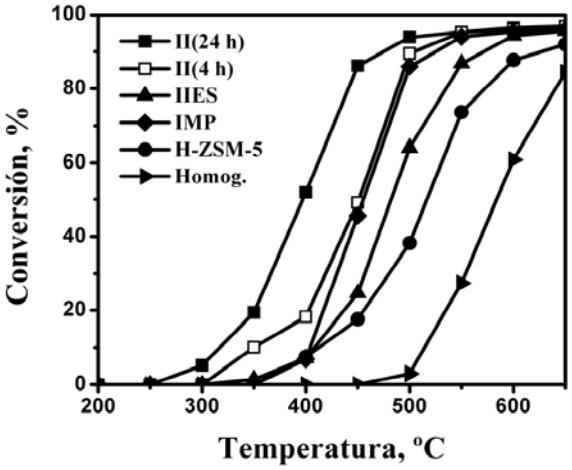


Figura 1. Curvas de ignición de las zeolitas Fe-ZSM-5 preparadas por diferentes métodos

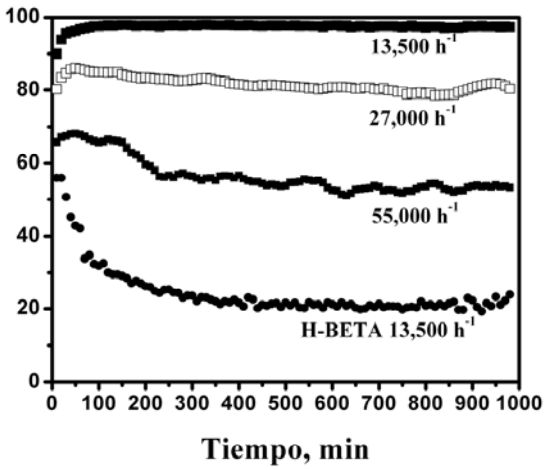


Figura 2. Estabilidad de la zeolitas H-BETA y Fe-BETA (II 24h) con 1000 ppm TCE y 500 ºC

En la Fig. 2 se observa que con la incorporación de Fe a la zeolita se consigue menor desactivación que empleando la forma protónica en las mismas condiciones de temperatura, presión y tiempo espacial. Estudios previos muestran que una de las causas de desactivación de las H-zeolitas en la oxidación de TCE es la formación de coque, que es inhibida parcial o totalmente en las Fe-zeolitas (de 0,6 a 0,3 % con Fe-ZSM-5 y de 0,3 a 0 % con Fe-BETA).También se ha evaluado cómo afectan la temperatura de reacción y la velocidad espacial a la estabilidad de estas zeolitas. Como se observa en la Fig. 2, un aumento en la velocidad espacial provoca un aumento en la pérdida de actividad entre tiempos iniciales y finales de reacción. El mismo efecto se observa al disminuir la temperatura de reacción. Este comportamiento lo muestran ambas Fe-zeolitas.

BIBLIOGRAFÍA

[1] R. Beauchet, P. Magnoux, J. Mijoin, Catal. Today. 124(3-4), (2007) 118-123
[2] A. Aranzabal, J.A. González-Marcos, M. Romero-Sáez, J.R. González-Velasco, M. Guillemot, P. Magnoux, *Appl. Catal. B: Environ.* 88 (2009) 533–541.
[3] D. Divakar, M. Romero-Sáez, B. Pereda-Ayo, A. Aranzabal, J.A. González-Marcos, J.R. González-Velasco, Catal. Today (2011), *doi:10.1016/j.cattod.2010.11.065.*
[4] S. Bradenberger, O.Krocher, A. Tissler, R.Althoff, Appl. Catal. A: Gen. 373 (2010) 168-175

EFECTO SINERGICO DE Pd E In EN CATALIZADORES PdIn-HMORDENITA PARA LA RCS DE NO_x CON CH_4.

H. Decolatti [1*], S. Irusta[2], E. Miró [1], L. Gutierrez[1]

[1] *Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (FIQ,UNL-CONICET), Santiago del Estero 2829, 3000 Santa Fe, Argentina.*
[2] *Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Universidad de Zaragoza, 50018 Zaragoza, España.*
[*] *herdeco@fiq.unl.edu.ar*

INTRODUCCIÓN

Para la reducción de NO_x en los gases de escape de plantas de energía alimentadas con gas natural los procesos comerciales más usados emplean amoníaco como reductor. Sin embargo, dado al carácter corrosivo de este gas, y debido a que el metano está presente en los gases de salida, el desarrollo de catalizadores estables y selectivos para la reducción de NO_x con metano puede ser una mejora clave para lograr plantas libres de emisiones de NO_x. Kikuchi et al. estudiaron dicha reacción sobre indio y galio en HZSM-5. También se ha reportado a Pd/HZSM-5 como un catalizador activo y se han estudiado catalizadores multifuncionales, por ejemplo, mediante la adición de Co en Pd/HZSM-5, Pt o Ir en In/HZSM-5 o Pd en In/HMOR [1,2]. En este trabajo se estudian las propiedades catalíticas y se caracterizan catalizadores PdIn-HMordenita analizando el efecto de la relación Pd/In de los mismos.

EXPERIMENTAL

Preparación de catalizadores: Se mezclaron mecánicamente H-mordenita (Si/Al=6,7) y In_2O_3 de manera de obtener una relación molar In/Al de 1/6 ó 1/3. Por intercambio iónico reductivo en estado sólido se prepararon las muestras InH-mordenita (InM) reduciendo la mezcla In_2O_3/H-zeolita con H_2 a 500 ºC 2 h y luego reoxidándola con O_2 a 400 ºC 1 h. Los catalizadores con 0,5% de Pd (PdInM) se prepararon por impregnación de InM con $Pd(NH_3)_4(NO_3)_2$ y posterior calcinación con O_2 a 350 ºC 4 h.

Caracterización y evaluación: Se utilizó un equipo de flujo con un reactor de cuarzo. La composición de reactivos fue: 4000 ppm CH_4 y de NO y 2% de O_2 (GHSV: 15000 h^{-1}). El efluente fue monitoreado para CH_4, CO, NO, N_2O y NO_2 con un FTIR Mattson Genesis II. Las micrografías de TEM se obtuvieron usando un equipo JEOL 2000 FXII con un voltaje de 200 kV. Para la adsorción de CO se usó una celda de vidrio con ventanas de CaF_2 donde se colocaron los catalizadores en forma de pastilla y se redujeron en flujo de H_2 a 400 ºC 1 h y se evacuaron a 10^{-6} Torr a 400 ºC o sólo fueron sometidos a la evacuación. Luego se expusieron a varias presiones de CO y se recogieron los espectros con un FTIR Shimadzu Prestige 21. Estos se normalizaron teniendo en cuenta la relación peso/superficie de las pastillas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La actividad de InM(1/3) fue menor que la de InM(1/6) (Figura 1.A), probablemente debido a una aglomeración de In (Figura 2). El efecto de la adición de Pd a los catalizadores InM fue diferente en función del contenido de In (Figura 1.B).

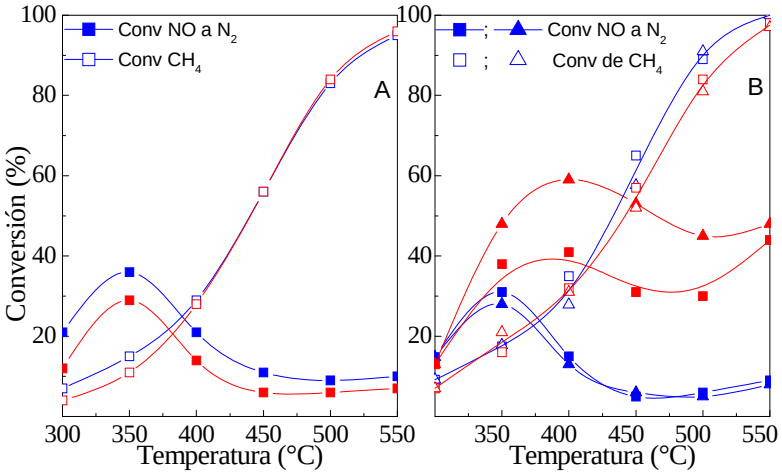


Figura 1: Símbolos azules: In/Al = 1/6 Símbolos rojos: In/Al = 1/3
A) Catalizadores InM
B) Catalizadores PdInM: Cuadrados: 1er eval; Triangulos: 2da eval

PdInM(1/3) fue más activo que InM(1/3) y mostró un efecto de activación luego de someterse a un segundo test. PdInM(1/6) fue menos activo y no mostró mejora luego de la segunda evaluación. Esto sugiere que la relación Pd/In en el catalizador es un factor predominante en el efecto promotor de Pd.

Para comprender el efecto de activación observado en PdInM(1/3) se realizó un estudio de dicho sólido mediante microscopía electrónica. El catalizador calcinado mostró que el indio se encontraba aglomerado en partículas de aproximadamente 300 nm mientras que el Pd tenía un tamaño de partícula de 30 nm (Figura 2). Luego de usado, se observó que el indio se dispersó en toda la matriz muy cercano a partículas de Pd pequeñas con un tamaño menor de 4 nm, (ver Figura 3). La notable mejora en la actividad puede ser asignada a la variación en la distribución de las especies. Los resultados de adsorción de CO muestran que en función de la carga de In del catalizador, las especies de Pd son fuertemente influenciadas por el indio, predominando la especie Pd^{+} en el catalizador PdInM(1/3). Este sólido fue claramente más efectivo cuando fue evaluado en la reducción catalítica selectiva de NO_x con metano y oxígeno en exceso.

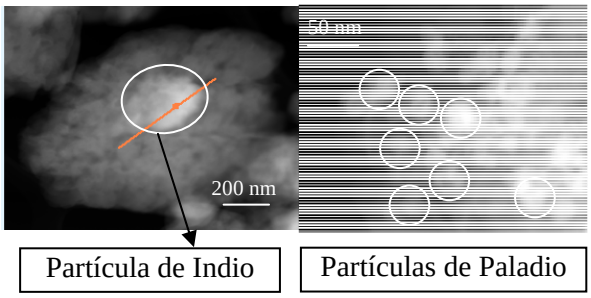


Figura 2: Micrografías de PdInM(1/3) calcinada

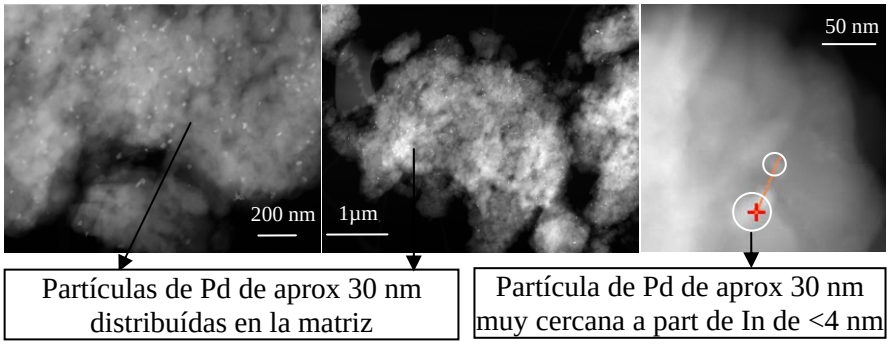


Figura 3: Micrografías de PdInM(1/3) usada

BIBLIOGRAFÍA

[1] H. Decolatti, F. Lónyi, R. M. Mihályi, J. Valyon, E. Miró, L. Gutierrez. XVI Congreso Argentino de Catálisis (2009).
[2] F. Lónyi, H. Solt, J. Valyon, H. Decolatti, L. Gutierrez, E. Miró. Applied Catalysis B 100 (2010).

CERIA Y ÓXIDOS MIXTOS CERIA-ZIRCONIA OBTENIDOS A PARTIR DE DISTINTOS PRECURSORES DE CERIO. APLICACIÓN EN LA OXIDACIÓN CATALÍTICA DE NO A NO_2 Y EN LA COMBUSTIÓN DE CARBONILLA.

N. Guillén, A. Bueno, A. García

Grupo MCMA. Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Alicante. Carretera de San Vicente del Raspeig s/n. Alicante.

a.garcia@ua.es

INTRODUCCIÓN

La síntesis, caracterización y estudio de la actuación como catalizador en diversas reacciones de oxidación de óxidos mixtos tipo ceria-zirconia ha atraído mucha atención en los últimos años [1]. Recientemente, el estudio de la oxidación catalítica de NO a NO_2 en corrientes ricas en oxígeno ha adquirido una gran relevancia dado que es una etapa clave en diversos procesos de descontaminación medioambiental en fuentes móviles, tales como: la reducción catalítica selectiva de NOx con hidrocarburos, el proceso de almacenamiento y reducción de NOx (trampas de NOx), y muy especialmente, en la combustión de carbonilla asistida por NOx.

El método de preparación es determinante en las propiedades texturales, estructurales y el comportamiento químico para una misma composición nominal ceria-zirconia [1]. Teniendo en cuenta estas ideas, el objetivo del presente trabajo reside en sintetizar óxidos mixtos de ceria-zirconia, de diferentes composiciones nominales, y los correspondientes óxidos puros de cerio, mediante la sencilla ruta de co-precipitación en medio básico, empleando bien un precursor de Ce^{3+} o de Ce^{4+}, para comparar su actividad catalítica tanto en la oxidación de NO a NO_2 como en la combustión de carbonilla en presencia de NOx y O_2.

EXPERIMENTAL

Se disolvieron en agua las cantidades apropiadas de los precursores: $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Ce(3+) en la nomenclatura) o bien $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ (Ce(+4) en la nomenclatura) para la obtención de diversos óxidos puros y mixtos. Los hidróxidos correspondientes se precipitaron/co-precipitaron adicionando una disolución diluida de NH_3. Los sólidos obtenidos se filtraron y calcinaron a 500ºC durante 1 hora, caracterizándose posteriormente mediante adsorción de N_2, DRX, espectroscopía Raman, RTP-H_2 y XPS. Los ensayos catalíticos de combustión de carbonilla se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica, empleando una mezcla gaseosa (500 ml/min) con 500 ppm de NO_x/5% O_2 en N_2, y una mezcla de 20 mg carbonilla + 80 mg de catalizador (en *contacto débil*), la cual se calentó de 25º a 750ºC (10ºC/min). Los ensayos de oxidación de NO a NO_2 se realizaron con 80 mg de catalizador (sin carbonilla) y en las mismas condiciones descritas. La composición de la corriente gaseosa se monitorizó mediante analizadores específicos de gases NDIR-UV para NO, NO_2, CO, CO_2 y O_2.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 recoge la oxidación de NO a NO_2, expresada como porcentaje de NO_2 generado, para todas las muestras estudiadas, en función de la temperatura de reacción. Todos los óxidos preparados presentan una buena capacidad de oxidación catalítica, con excepción de la zirconia, que presenta un perfil de producción de NO_2 muy similar a la reacción no catalizada. El orden de actividad catalítica de acuerdo a las composiciones es: $Ce_{0,80}Zr_{0,20}O_2$ > CeO_2 > $Ce_{0,50}Zr_{0,50}O_2$ > $Ce_{0,20}Zr_{0,80}O_2$ > ZrO_2 pura (a excepción de $Ce(4+)O_2$ que ha sufrido una acentuada sinterización). Estos resultados apoyan trabajos previos, donde se puso de manifiesto que el contenido en cerio es uno de los factores claves a la hora de justificar la actividad catalítica. Respecto al precursor de cerio, para todas las composiciones ceria-zirconia estudiadas, la actividad catalítica es siempre superior al utilizar el precursor de Ce(4+), respecto al Ce(3+), lo que se atribuye a una coprecipitación más homogénea durante la preparación, que conduce a un óxido mixto con mejores propiedades texturales (principalmente evidentes a altos y medios contenidos en zirconio; Fig. 1) y estructurales.

La Figura 2 representa los perfiles de conversión de carbonilla, en función de la temperatura de reacción, estimados a partir del CO_2 y CO emitidos. Todos los óxidos, con excepción de ZrO_2 disminuyeron la temperatura de combustión de carbonilla, respecto a la reacción no catalizada, siendo las muestras con altos contenidos en cerio las más efectivas. El orden de actividad es idéntico al que se observó para la oxidación de NO a NO_2, poniendo de relevancia la importancia de la producción de NO_2 en el contexto de la combustión de carbonilla. Sin embargo, la cinética de la combustión de carbonilla no catalizada en presencia de NO_2 (500 ppm) y O_2 (5%) (línea punteada roja) es claramente diferente a la de la combustión catalizada por los óxidos sintetizados, poniendo de relieve que estos sólidos no son meros productores de NO_2, sino que presentan una interesante capacidad de catalizar la combustión de carbonilla con O_2 únicamente (línea punteada azul oscura, para $Ce(4+)_{0,80}Zr_{0,20}O_2$) incluso en el modo de contacto débil catalizador-carbonilla.

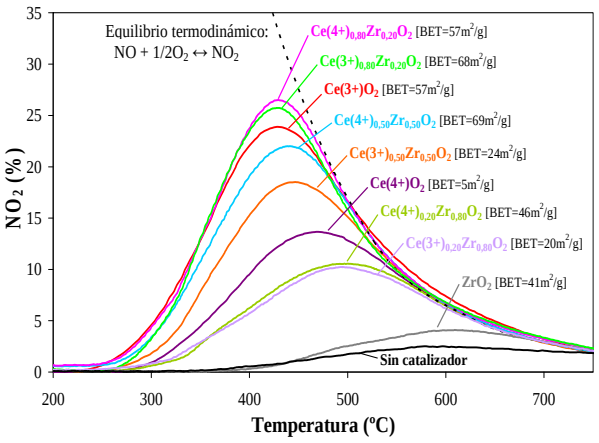


Figura 1. Perfiles de oxidación catalítica de NO a NO_2.

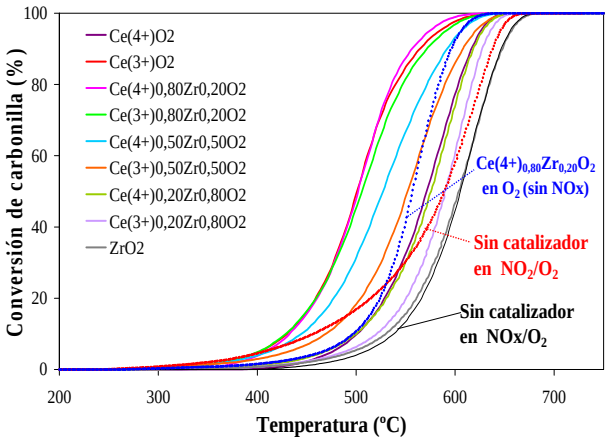


Figura 2. Perfiles de combustión de carbonilla.

BIBLIOGRAFÍA

[1] A. Trovarelli. Catalysis by Ceria and Related Materials. Catalytic Science Series, vol.2, Imperial College Press, (2002).

COMPORTAMIENTO DE ÓXIDOS DE COBALTO NANOCRISTALINOS EN LA PURIFICACIÓN DE CORRIENTES GASEOSAS CON COMPUESTOS CLORADOS

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

Grupo de Tecnologías Químicas para la Sostenibilidad Ambiental, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco/EHU, Apartado 644, 48080 Bilbao.
E-mail: beatriz.derivas@ehu.es, Tlfno: 94-6012621; Fax: 94-6015963

INTRODUCCIÓN

El control de emisiones gaseosas de compuestos clorados exige el desarrollo de catalizadores activos a bajas temperaturas en la oxidación de corrientes diluidas (típicamente 1000 ppm) que operen a elevadas velocidades espaciales. Estos requerimientos son normalmente cumplidos por los costosos catalizadores de metales nobles. En este trabajo se propone como alternativa el empleo de catalizadores másicos de cobalto con estructura nanocristalina. Más específicamente se analiza el comportamiento de este tipo materiales catalíticos en la oxidación de 1,2-dicloroetano (DCE), uno de los hidrocarburos más tóxicos y frecuentes en corrientes residuales de plantas químicas (producción de PVC) y unidades de limpieza en seco y desengrasado. Asimismo, en base a los resultados obtenidos por el grupo de investigación a lo largo de los últimos años se compara el rendimiento con otros catalizadores estudiados.

EXPERIMENTAL

Se han evaluado distintas rutas de síntesis del óxido de cobalto a partir de nitrato de cobalto que comprenden la calcinación de la sal precursora (muestra DC), reacción en estado sólido con $(NH_4)HCO_3$ (muestra BC) o con ácido cítrico (muestra GC), precipitación en $NaOH+H_2O_2$ (muestra OW) o en Na_2CO_3 (muestra CC), y sol-gel con ácido cítrico (muestra SG). Todos los precursores catalíticos se han activado a 500 ºC durante 4 horas en aire con objeto de obtener nanocristales de Co_3O_4. Los ensayos de actividad catalítica se han llevado a cabo en un reactor de lecho fijo automatizado acoplado a un cromatógrafo de gases con detectores ECD y TCD [1]. Las condiciones de los experimentos son: 150-500 ºC, 0,85 g de catalizador, 1000 ppm DCE en aire, flujo total de gas de 500 ml min^{-1} y velocidad espacial de 15000 h^{-1}. Las muestras han sido caracterizadas mediante adsorción-desorción de nitrógeno a baja temperatura, TGA, XRD, NH_3-TPD y H_2-TPR.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De acuerdo con los resultados de difracción de rayos X y análisis termogravimético todas las muestras catalíticas corresponden al óxido Co_3O_4 puro (JCPDS 78-1970) independientemente del método de preparación. No se observa la presencia de trazas de CoO. El tamaño de cristal está comprendido entre 10 (muestras CC y OW) y 40 nm (muestra DC). Las superficies específicas están comprendidas entre 20 y 40 $m^2\ g^{-1}$, expecto la muestra DC que presenta una valor notablemente más bajo, 3 $m^2\ g^{-1}$. Los perfiles de reducción con hidrógeno revelan que el proceso ocurre en dos

etapas entre 200 y 400 ºC. La primera etapa corresponde a la transformación de Co_3O_4 a CoO con un pico de consumo a 250 ºC mientras que a temperaturas superiores (350 ºC) se produce la reducción a Co metálico. Se aprecia que las muestras con un menor tamaño de cristal (muestras CC y OW) exhiben una mayor consumo de hidrógeno (23-25% del total) a bajas temperaturas en comparación con el resto de nanopartículas (10-20%). Incluso para los catalizadores CC y OW se observa un cierto consumo a muy bajas temperaturas (100 ºC). Se puede, por tanto, concluir que un tamaño de cristal reducido favorece la formación de centros fácilmente reducibles, que son menos abundantes en muestras más cristalinas [2].

La Figura 1 incluye las curvas de oxidación del compuesto clorados en función de la temperatura. Los valores de T_{50} oscilan entre 250-380 ºC, lo que sugiere que aunque todos los catalizadores están constituidos por la misma fase cristalina (Co_3O_4) el método de preparación es crucial para obtener catalizadores de elevada actividad. El orden de conversión observado es: CC(250 ºC)>OW(275 ºC)>SG(305 ºC)≈BC(305 ºC)>GC(320 ºC)>DC(380 ºC). El mecanismo sugerido para la reacción es del tipo Mars-van Krevelen con la participación de especies de oxígeno de la red cristalina que son capaces de degradar el compuesto, posiblemente adsorbido sobre centros ácidos. El papel catalítico de la acidez superficial queda reflejado por la diferencia en actividad de las muestras CC y OW que tienen virtualmente el mismo tamaño de cristal. La acidez de la muestra CC es 0,34 mmol NH_3 g^{-1} frente a 0,16 mmol NH_3 g^{-1} para el óxido OW. Por otra parte, el catalizador BC con un tamaño de cristal relativamente elevado (16 nm) exhibe una actividad significativa, atribuible a una acidez superficial marcada (0,28 mmol NH_3 g^{-1}).

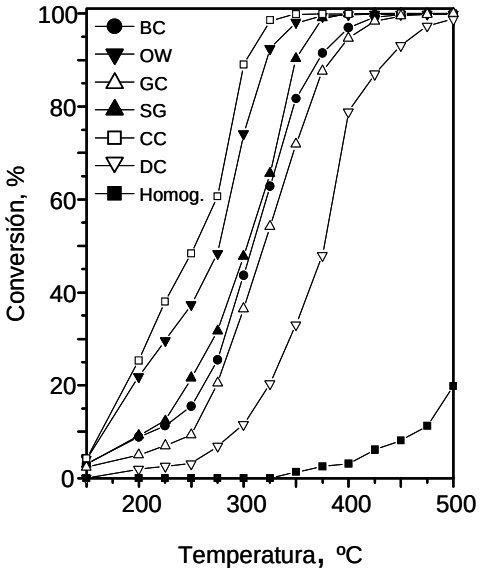


Figura 1. Curvas de oxidación de DCE sobre los óxidos Co_3O_4.

Dado el rendimiento prometedor de algunos de los óxidos preparados se ha realizado una comparación con otros catalizadores bajo idénticas condiciones de operación, por ejemplo, metales nobles soportados, zeolitas protónicas y óxidos mixtos de Ce/Zr y Mn/Zr. Este análisis resulta favorecedor hacia los óxidos nanocristalinos de Co_3O_4, incluso frente a los catalizadores de referencia en el control de emisiones de COV clorados, Pd/Al_2O_3 (300 ºC) y Pt/Al_2O_3 (320 ºC). Otro aspecto relevante de las nanopartículas de cobalto es su excelente selectividad (100%) a CO_2, y la conversión mayoritaria de los átomos de cloro de la alimentación a HCl y Cl_2.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer el apoyo económico a la Universidad del País Vasco/EHU y Gobierno Vasco (SAIOTEK S-PE09UN23).

BIBLIOGRAFÍA

[1] B. de Rivas, R. López-Fonseca, M.A. Gutiérrez-Ortiz, J.I. Gutierrez-Ortiz, *Appl. Catal. B: Environmental* 101 (2011) 317.
[2] B. Solsona, I. Vázquez, T. García, T.E. Davies, S.H. Taylor, *Catal. Lett.* 116 (2007) 116.

OXIDACIÓN PARCIAL DE H_2S SOBRE ÓXIDOS MIXTOS DE Mo

M.D. Soriano [1], **J.M. López Nieto** [1]

[1] *Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Campus de la Universidad Politécnica de Valencia, Av. Naranjos s/n, 46022 Valencia; jmlopez@itq.upv.es*

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, diferentes catalizadores con vanadio se han desarrollado para oxidar selectivamente el H_2S a azufre [1]. Los catalizadores de vanadio soportados que presentan cristales de V_2O_5 son interesantes porque trabajan a temperaturas relativamente bajas (sobre 200ºC). Sin embargo, se ha observado que estos cristales son transformados selectivamente en cristales de V_4O_9 en las condiciones de reacción [2]. Según estos resultados, la presencia de pares V^{+5}-O-V^{+4} parecerían ser los sitios activos y selectivos.

Los bronces de Mo son activos y selectivos en la oxidación parcial de alcanos y olefinas de cadena corta [3,4]. Todos estos materiales poseen pares Mo^{+5}-O-V^{+4}, los cuales podrían ser activos y selectivos en la oxidación parcial de H_2S. Por ello, en este trabajo, se presenta un estudio comparativo del comportamiento catalítico de los bronces de Mo en la oxidación parcial de H_2S.

EXPERIMENTAL

Los bronces de Mo que presentan la conocida fase M2 han sido preparados por evaporación de las sales correspondientes [4]. Los bronces que presentan la fase M1 y los bronces con estructura TTB han sido preparados mediante síntesis hidrotermal [3]. Finalmente los sólidos resultantes se han calcinado a 600-700ºC durante 2 h en N_2. Los ensayos catalíticos se han realizado en un reactor tubular de lecho fijo, a 200ºC [2].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se muestran las características generales de los catalizadores con Mo y V. Los difractogramas de RX muestran la formación de distintas fases.

Tabla 1. Características generales de los catalizadores Mo-V-X.

Muestra	Método[a]	Composición	Fases cristalinas
		Mo/V/Te	
MT-C	CPP	0,78/0,39/0,39	M2
MT-H	HT	1/0,25/0,17	M1, M2 [b]
		Mo/Nb/V/P/Te	
M0	HT	1/0,48/0,16/0,11/0	TTB
MT-2	HT	1/0,39/0,19/0,08/0,02	TTB
MT-8	HT	1/0,44/0,15/0,08/0,23	TTB

[a] Método hidrotermal (HT) y de co-precipitación (CPP); [b] trazas de $TeMo_5O_{16}$

Dependiendo del método de síntesis y de la composición química del material, podemos observa la formación de fase M2, M1 y M2, o de la fase cristalina TTB (tetragonal tungsten bronzes).

En la figura 1A se muestra la actividad catalítica de los catalizadores de Mo-V-X en función del tiempo de reacción a 200ºC. Se observa una actividad mayor para el catalizador **M0**, mientras que los materiales con Te muestran una actividad mucho menor y un proceso de desactivación más rápido. Este efecto es opuesto a lo observado en los procesos de oxidación parcial de propano o propileno, en los que los materiales con Te son mucho más efectivos que el material sin teluro [3,4].

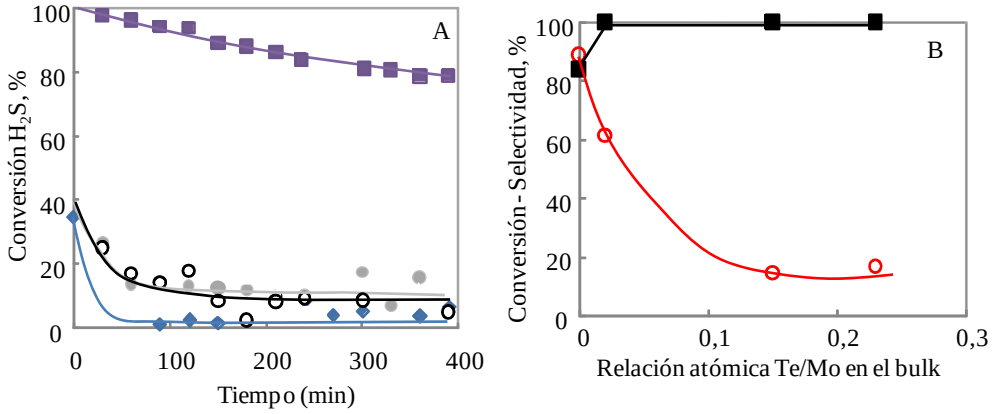


Figura 1. A)Conversión de los catalizadores Mo-V-X en función del tiempo de reacción a 200º:, símbolos: MT-C (●), MT-H (◆), M0 (■), MT-8 (○); B) Conversión de H_2S (○) y selectividad a azufre (■) de catalizadores con estructura TTB en función del contenido de teluro (T= 200ºC).

Por otra parte, en la figura 1B se muestra la conversión y la selectividad de los catalizadores con estructura TTB, a 200ºC y tiempo de reacción de 120 min, en función del contenido de teluro. Se observa una disminución de la actividad catalítica a medida que aumenta el contenido de Te. En este sentido, se ha observado que en el caso de los materiales con estructura TTB, el exceso de teluro que no puede entrar en los canales pentagonales (para relaciones Te/Mo > 0.1) reaccionan con molibdeno para formar teluromolibdatos en la superficie del catalizador, el cual parece ser inactivo para este proceso. En paralelo se ha observado por TPD-NH_3, que la concentración de centros ácidos disminuye con el aumento del contenido en el catalizador. Por tano, estos resultados muestran la necesidad de tener centros ácidos y redox para obtener materiales activos, selectivos y relativamente estables en la oxidación parcial de H_2S a azufre.

Los autores agradecen a la CYCIT (proyecto CTQ-2009-14495) la financiación.

BIBLIOGRAFÍA

[1] A.Pieplu, O.Saur, J.C. Lavallec, *Catal. Rev.-Sci. Eng*. 40 (1998) 409.
[2] M.D.Soriano, J. Jiménez-Jiménez, P. Concepción, A. Jiménez-López, E. Rodrígez-Castellón, J.M. López Nieto, *Appl. Catal., B* 92 (2009) 271.
[3] P.Botella, E. García-González, B.Solsona, E. Rodrígez-Castellón, J. M. González-Calbet, J.M.López Nieto, *J. Catal.* 265 (2009) 43.
[4] F. Ivars, B. Solsona, P. Botella, M. D. Soriano, J. M. López Nieto, *Catal. Today 141* (2009) 294.

HIDRODECLORACIÓN CON ARCILLAS PILAREADAS Al-Pd

C.B. Molina, A.H. Pizarro, J.A. Casas, J.J. Rodriguez

Área de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, Cantoblanco, 28049, Madrid
carmenbelen.molina@uam.es

INTRODUCCIÓN

Los clorofenoles son compuestos orgánicos clorados altamente tóxicos y poco biodegradables. Se utilizan habitualmente como agentes desinfectantes, siendo componentes de pesticidas, conservantes de madera, pegamentos, pinturas, tintes y son subproductos en operaciones de blanqueo de pulpa de papel y refino de petróleo [1]. Entre las técnicas empleadas para el tratamiento de aguas residuales con este tipo de contaminantes, los procesos de oxidación avanzada pueden eliminar eficazmente clorofenoles, pero presentan inconvenientes importantes, como los elevados consumos de reactivo, pudiendo, además, dar lugar a la formación de intermedios aromáticos y productos de condensación más tóxicos que los propios compuestos de partida [2]. La hidrodecloración catalítica (HDC) se presenta como una solución prometedora para el tratamiento de este tipo de compuestos orgánicos clorados, dando como productos especies no halogenadas y HCl. Entre las ventajas de esta técnica se encuentran la posibilidad de operar en condiciones suaves de presión y temperatura, su baja sensibilidad a la concentración de los contaminantes [3] y que no conlleva riesgo de formación de dioxinas y dibenzofuranos. Entre los catalizadores más utilizados se encuentra el Pd [4]. Como soportes se han empleado diferentes materiales, entre ellos arcillas pilareadas [5-7]. En este trabajo se estudia el empleo de catalizadores basados en arcillas pilareadas con Al e impregnadas con Pd en la HDC con H_2 de clorofenoles con distintas proporciones de Cl.

EXPERIMENTAL

La HDC de 2-clorofenol (2-CF), 4-clorofenol (4-CF), 2,4-diclorofenol (2,4-DCF) y 2,4,6-triclorofenol (2,4,6-TCF) se llevó a cabo empleando arcillas pilareadas con Al e impregnadas con Pd con un 1% (nominal) en peso de metal noble, sintetizadas en nuestros laboratorios mediante un método descrito previamente [6]. Los ensayos catalíticos se realizaron en discontinuo, en un reactor encamisado de vidrio con agitación magnética, empleando una concentración inicial de 100 mg/L de clorofenol, 1 g/L de catalizador y 100 mL/min de H_2, a 25 ºC. Las concentraciones de 2-CF, 4-CF, 2,4-DCF y fenol se determinaron mediante HPLC (Prostar Varian) con una columna C_{18} mientras que 2,6-DCF, 2,4,6-TCF, ciclohexanona y ciclohexanol se analizaron mediante CG/FID (GC 3900 Varian) con una columna capilar CP Wax 53 CB (Varian).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se muestran los resultados obtenidos. Como puede observarse, en todos los casos se logra la transformación completa del compuesto de partida en tiempos relativamente cortos, entre 30 min, en el caso del 2-CF, y 2 h para el 2,4,6-TCF. Los principales productos de reacción en todos los casos fueron fenol y ciclohexanona. En el caso de 2,4-DCF (Fig. 1c) y 2,4,6-TCF (Fig. 1d) se identificaron como intermedios de reacción 2-CF y 2,4-DCF más 2,6-DCF, respectivamente, aunque siempre en pequeñas cantidades y todos ellos fueron convertidos en menos de 1 h de reacción a productos finales sin cloro.

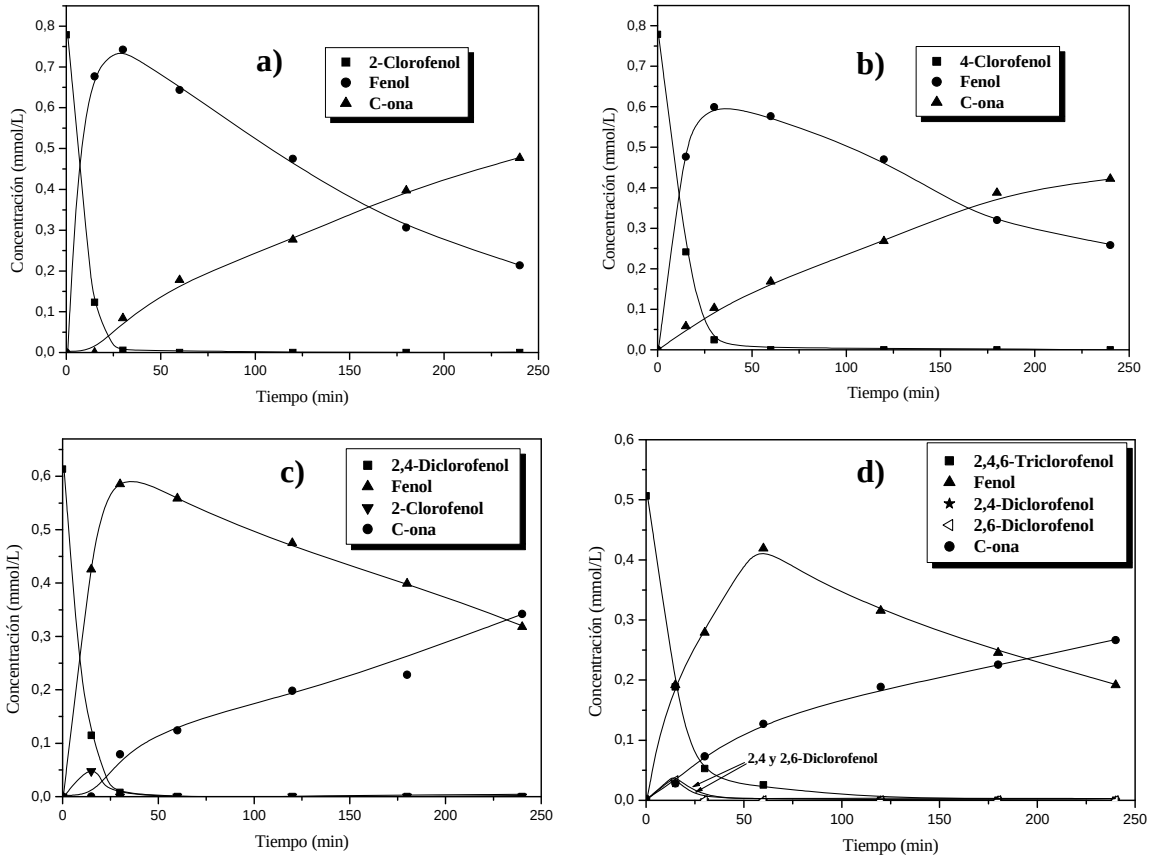


Figura 1. HDC de diferentes clorofenoles utilizando arcillas pilareadas que contienen Pd como catalizadores: a) 2-CF, b) 4-CF, c) 2,4-DCF y d) 2,4,6-TCP.

BIBLIOGRAFÍA

[1] T.T. Bovkun, Y. Sasson, J. Blum, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 242 (2005) 68.
[2] J. Poerschmann, U. Trommler, T. Górecki, F. Kopinke, *Chemosphere* 75 (2009) 772.
[3] L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodriguez, Appl. Catal. B: Environ. 67 (2006) 68.
[4] G. Yuan, M.A. Keane, *J. Catal.* 225 (2004) 510.
[5] C.B. Molina, L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, *Appl. Clay Sci.* 45 (2009) 206.
[6] C.B. Molina, L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, *J. Hazard. Mat*. 172 (2009) 214.
[7] C.B. Molina, A.H. Pizarro, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, *Chem. Eng. J.* 160(2) (2010) 578.

REDUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE Hg(II) EN DISOLUCIÓN ACUOSA CON TiO_2 FUNCIONALIZADO CON AZUFRE OBTENIDO MEDIANTE EL MÉTODO SOL-GEL

J. Aguado[1], M. J. López-Muñoz[1], R. Pascual[1], A. Arencibia[2], E. Vera[1]

[1] *Departamento de Tecnología Química y Ambiental. ESCET.*
[2] *Departamento de Tecnología Química y Energética. ESCET.*
Universidad Rey Juan Carlos, C/Tulipán s/n, 28933, Móstoles, Madrid, España.
mariajose.lopez@urjc.es

INTRODUCCIÓN

La contaminación de los recursos hídricos por metales pesados constituye en la actualidad un grave problema medioambiental. Entre ellos, el mercurio y sus compuestos están incluidos en la lista de sustancias prioritarias de la Unión Europea [1] debido a su elevada toxicidad, incluso a bajas concentraciones. Los métodos habitualmente empleados para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con especies de mercurio son la precipitación como sulfuro, intercambio iónico, adsorción y coagulación [2]. Sin embargo, algunos de estos procedimientos, no permiten alcanzar los límites de concentración de mercurio en aguas actualmente legislados. En este sentido, la fotocatálisis heterogénea ha demostrado ser una alternativa muy interesante a las técnicas convencionales de tratamiento de aguas.

En trabajos previos de nuestro grupo de investigación se ha comprobado que es posible reducir la concentración de Hg(II) en disoluciones acuosas de 100 mg L^{-1} de cloruro mercúrico ($HgCl_2$) hasta valores inferiores a 100 μg L^{-1} (límite de vertido establecido en la Comunidad de Madrid) mediante tratamiento fotocatalítico [3]. El catalizador utilizado fue dióxido de titanio comercial (TiO_2 P25-Degussa), material de referencia en la mayoría de los trabajos publicados en fotocatálisis que, sin embargo, presenta dificultades para su recuperación una vez finalizada la reacción, lo que dificulta su aplicación industrial efectiva.

En el presente trabajo se han sintetizado diferentes materiales basados en dióxido de titanio funcionalizado con grupos tiol, con el objetivo de obtener fotocatalizadores que tengan elevada actividad para el tratamiento de aguas contaminadas con Hg(II) y adecuadas propiedades para su posterior recuperación.

EXPERIMENTAL

Los catalizadores se sintetizaron mediante un método sol-gel empleando n-butóxido de titanio (TNBT) y mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTMS). Los materiales obtenidos se caracterizaron mediante análisis químico elemental, adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K (Micromeritics TRISTAR 3000) y difracción de rayos (Philips X'PERT MPD) para la determinación de las fases cristalinas de TiO_2.

Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor discontinuo de 1 L de capacidad, irradiado con una lámpara de descarga de Hg de presión media (Heraeus TQ 150). La

fuente de mercurio fue $HgCl_2$, ajustándose la concentración inicial de Hg(II) a 100 mg L^{-1}. Como referencia se empleó TiO_2 comercial P25 de Degussa. La concentración de Hg(II) en disolución acuosa se determinó mediante fluorescencia atómica de mercurio de vapor frío (CVAFS) (PSA Analytical, Modelo Milenium Merlin). Los catalizadores recuperados tras las reacciones fotocatalíticas fueron caracterizados mediante DRX y microscopía electrónica de barrido (SEM).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En cada experimento se estudió previamente la adsorción de Hg(II) en oscuridad, antes de llevar a cabo la reacción fotocatalítica. En general, los materiales sintetizados presentaron una capacidad de adsorción de Hg(II) significativamente superior a la muestra comercial TiO_2 P25, especialmente a valores de pH de la disolución inferiores a 5. También en estas condiciones se obtuvo una mayor actividad para la reducción de Hg(II) en disolución con los materiales sol-gel. En la figura 1 se muestra la comparación de los resultados obtenidos a pH 4,5 con uno de los catalizadores sintetizados y con el material comercial. Los resultados que se muestran a tiempo 0 corresponden a la eliminación de Hg(II) acuoso por adsorción antes del inicio de la reacción (24% con el material sintetizado frente a 4% con TiO_2 P25). Asimismo tras 60 minutos de reacción, con el material sol-gel se alcanzó un 97% de reducción de Hg(II) frente al valor de 51% obtenido con TiO_2 P25.

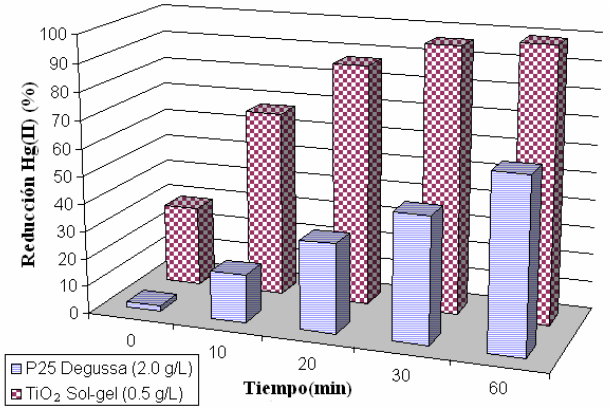


Figura 1. Eliminación fotocatalítica de Hg(II) en disolución con TiO_2 sol-gel y P25.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto de investigación CTM2009-08649 del Ministerio de Ciencia y Tecnología y por los proyectos "REMTAVARES" (S-2009/AMB/1588) de la Comunidad Autónoma de Madrid y "CONSOLIDER INGENIO 2010" (CSD2006-44) del Ministerio de Educación y Ciencia.

BIBLIOGRAFÍA

[1] Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo del 16 de Diciembre de 2008 relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas.
[2] Mercury Study Report to Congress. U.S. Environmental Protection Agency. EPA-452/R-97-003 1997.
[3] M.J. López-Muñoz, J. Aguado, A. Arencibia, R. Pascual, enviado para su publicación.

COMPLEJOS PtCu INTERCALADOS EN HIDROTALCITAS COMO CATALIZADORES DE DESNITRIFICACIÓN

N. Barrabés [1], A. Frare[2], K. Föttinger[1], A. Urakawa[3], J. Llorca[4], G. Rupprecther[1], D. Tichit[2]

[1] *IMC, Vienna University of Technology, Getreidemarkt 9, BC01A32, Vienna (Austria)*
[2]*Institut Charles Gerhardt CNRS/Matériaux Avancés pour la Catalyse et la Santé, 8 rue Ecole Normale, Montpellier (France)*
[3] *Inst. of Chemical Research of Catalonia (ICIQ), Av.Països Catalans 16, Tarragona*
[4] *Inst. de Tècniques Energètiques, Univ. Politècnica de Catalunya (UPC), Diagonal 647, ed. ETSEIB, Barcelona*

noe.barrabes@gmail.com

INTRODUCCIÓN

El proceso catalítico de eliminación de nitratos para aguas de bebida ha sido ampliamente investigado desde su aparición a principios de los años 90 por Vorlop *y colab.*[1]. A lo largo de los años, se ha realizado un extenso estudio de las diferentes variables del sistema, como metales, soporte o condiciones, con el objetivo de optimizar la selectividad de este proceso hacia nitrógeno (producto deseado) aunque sin éxito hasta el momento [2]. Generalmente en este proceso, los aniones nitratos son reducidos mediante hidrógeno en un catalizador bimetálico [1], siguiendo un esquema de reacción de dos etapas, con nitrito como intermedio y nitrógeno y amonio como productos finales [3]. La interacción, tamaño de partículas y estado de oxidación de los metales es determinante para el óptimo comportamiento catalítico en esta reacción, así como una buena elección del soporte. Palomares *y colab.*[4] demostraron como el uso de materiales hidrotalcita en esta reacción aumenta la actividad y selectividad hacia nitrógeno comparando con catalizadores $PdCu/Al_2O_3$, utilizados normalmente, en este proceso. Este hecho está relacionado con la propiedad de reconstrucción de la hidrotalcita, aumentando la absorción de los aniones nitratos y controlando el pH durante la reacción, resultando en una mayor conversión de nitratos y selectividad hacia nitrógeno. En este sentido, Tichit *y colab.* [5] desarrollaron nuevas rutas de síntesis para la incorporación de metales en estructuras tipo hidrotalcitas . La intercalación de los metales mediante coloides proporciona una gran homogeneidad en la dispersión y una mayor estabilidad de los metales en estas estructuras. El presente trabajo muestra la preparación de catalizadores bimetálicos (PtCu) mediante la intercalación de sus complejos en la estructura hidrotalcita y posteriormente, su comportamiento como catalizadores en la reacción de eliminación de nitratos ha sido estudiado. Estos catalizadores preparados por intercalación mostraron un significante aumento en la conversión y selectividad de la reacción en comparación con otros preparados por impregnación.

EXPERIMENTAL

Se preparó una hidrotalcita Mg_2Al_1 siguiendo el método común de coprecipitación. Acontinuación, se sintetizaron los coloides de los métales según la referencia [5]. El proceso de intercalación se realizó siguiendo dos ordenes diferentes,

primero el Cu y después el Pt (PtCuHTI) y el ordén inversion (CuPtHTI). Para su comparación con un catalizador común, se preparó un catalizador PtCu coimpregnado en la hidrotalcita calcinada (PtCuHT). Todos los materiales han sido caracterizados por XRD, ICP, TG, HRTEM, XPS y TPR para correlacionar sus propiedades fisico químicas con la posterior actividad catalítica utilizando un reactor en continuo [6].

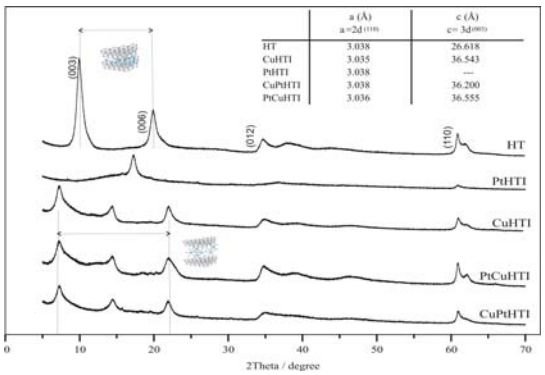


Figura 1. XRD de las muestras intercaladas

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de XRD (Fig.1) muestran la satisfactoria intercalación de $[Cu(C_6O_7H_3)_x(OH)]_y^{y(3x-1)-}$ y $PtCl_6^-$, en el espacio intralaminar de la hidrotalcita, representado por la mayor separación entre las reflexiones *003* y *006*, relacionada con la distancia entre las láminas. Mediante el análisis ICP se detectó una diferente proporción de metales según el orden de intercalación, dando una mejor relación la muestra PtHTI. El estudio de HRTEM reveló una buena heterogeneidad y dispersión de las partículas metálicas. Mientras que por XPS se evidenció diferente interacción entre los metales dependiendo del orden de intercalación.

Las pruebas catalíticas de estos materiales en la reducción catalítica de nitratos muestra relevantes diferencias entre el uso de un catalizador preparado comúnmente por impregnación en comparación con los preparados mediante intercalación. En la Fig.2 se observa una mayor conversión de nitratos con los catalizadores intercalados (HTI), así como un efecto del orden de intercalación reflejado en la actividad catalítica. En términos de selectividad, sólo un 3% a NO_2^- y un 5% a NH_4^+ se obtiene con la muestra PtCuHTI con una conversión del 100% y una selectividad a N_2 del 92%. En comparación con un 29%(NO_2^-) y un 3%(NH_4^+) con el catalizador CuPtHTI y un 84%(NO_2^-) y un 4%(NH_4^+) del PtCuHT. Estos materiales representan una alternativa, con control de la fase metálica, para la optimización del proceso de desnitrificación

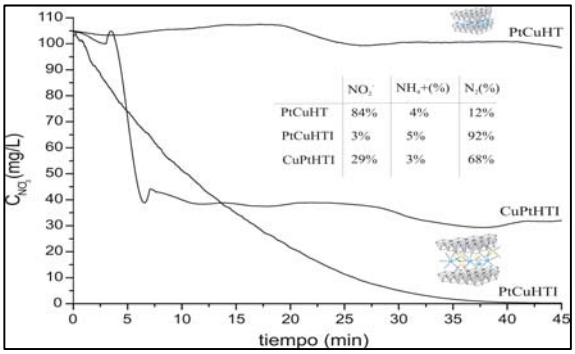


Figura 2. Perfil de [NO_3^-] respecto el tiempo

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación Marie Curie por el proyecto (PIEF-GA-2009-236741 –ENVIROCATHYDRO)

BIBLIOGRAFÍA

[1] KD.Vorlop, T.Tacke, *Chemie Ingenieur Technik* 61(10) (1989) 836
[2] N.Barrabés, J. Sá, *Appl. Catal.B: Environmental* (2011)review submitted.
[3] F. Epron et al. *Journal of Catalysis* 198(2) (2001) 309
[4] A.E. Palomares, J.G. Prato, F. Rey and A. Corma, *Journal of Catalysis*, 221 (2004) 62.
[5] C Gerardin, D.Kostadinova, B.Coq, D.Tichit, *Chemistry of Materials* 20 (2008) 2086-2094
[6] N. Barrabés, A. Dafinov, F. Medina, J.E. Sueiras, *Catalysis Today*, 149 (2010) 341

ELIMINACIÓN DE NITRATOS EN AGUAS UTILIZANDO SOPORTES MICRO Y MESOPOROSOS

A. E. Palomares, C. Franch, A. Corma

Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Avenida de los Naranjos s.n., 46022-Valencia (Spain)
apalomar@iqn.upv.es

INTRODUCCIÓN

La presencia de nitratos en las aguas naturales es uno de los principales problemas relacionados con la contaminación de éstas. Esto se debe principalmente al uso de abonos nitrogenados en zonas de agricultura intensiva, por lo que se ha establecido un límite legal de 50 mg/L por encima del cual las aguas no son apropiadas para su consumo. Se han desarrollado varias técnicas para la eliminación de los nitratos de aguas, entre ellas las más utilizadas son la ósmosis inversa y la desnitrificación biológica. El problema de estas técnicas es que además de ser caras, necesitan un post-tratamiento del producto generado. Una alternativa que resulta muy apropiada desde un punto de vista medioambiental es la reducción catalítica de nitratos, la cual consiste en reducir los nitratos a nitrógeno utilizando hidrógeno como agente reductor y un catalizador determinado. En este catalizador los metales (normalmente Pd y Cu o Sn) se soportan sobre un material determinado, que normalmente es alúmina. El principal problema de esta técnica es la formación de subproductos como nitritos o amonio. Para minimizar este problema se han desarrollado algunos trabajos en los que se modifican las variables de reacción o alguna característica del catalizador utilizado con el fin de minimizar la formación de estos productos no deseados [1,2]. En este trabajo se estudia la actividad de diferentes catalizadores Sn-Pd, utilizando como soportes las zeolitas ITQ-6, ITQ-2, MCM-22 y ZSM-5, comparándolos con la actividad obtenida al usar como soporte el material mesoporoso MCM-41.

EXPERIMENTAL

Se utilizaron como soportes la zeolita ZSM-5, que es un material microporoso, con una superficie de 383 m^2/g; la MCM-41, que es un material mesoporoso con un área superficial de 779 m^2/g; la zeolita ITQ-2, con un área superficial de 489 m^2/g; la zeolita ITQ-6, con un área superficial de 402 m^2/g y la MCM-22 con un área superficial de 422 m^2/g. Todos estos materiales poseían una relación Si/Al de alrededor de 30. Estos soportes se impregnaron a volumen de poro con una disolución de Pd y Sn. La impregnación se realizó en dos fases, en primer lugar se impregnó el soporte con una disolución de $SnCl_4 \cdot 5H_2O$. Seguidamente el material se secó a 60ºC durante 4 horas y posteriormente se calcinó a 500ºC durante 1 hora. En una segunda fase, se impregnó el catalizador con una disolución de $Pd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, que tras secarse se volvió a calcinar a 500ºC durante 1 hora. Una vez calcinado el catalizador, se redujo en flujo de hidrógeno a 500ºC durante 5 horas.

Los tests catalíticos se realizaron en un reactor continuo de tanque agitado de 600 mL. La cantidad de catalizador utilizada fue de 3 gramos, burbujeando una mezcla de H_2 y CO_2 sobre el agua de reacción con una relación 1:1 y un flujo de 250 mL/min. El flujo de agua natural a tratar era de 5 mL/min, siendo las principales características de ésta una elevada

conductividad (1000 μS/cm) y elevadas concentraciones de calcio (185 ppm), cloruros (80 ppm), sulfatos (200 ppm) y nitratos (100 ppm).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se estudió la reducción catalítica de nitratos en aguas naturales utilizando catalizadores con 2,5%Sn y 5%Pd (% peso) soportados sobre los siguientes materiales micro y mesoporosos: ITQ-2, ITQ-6, MCM-41, MCM-22 y ZSM-5. Los resultados obtenidos se muestran en las figuras **1a** y **1b**. Tal como se observa en la figura **1a**, los mejores resultados se obtienen con los materiales más accesibles, es decir, con las zeolitas deslaminadas (ITQ-2 e ITQ-6) y con el material mesoporoso (MCM-41). Al comparar las actividades obtenidas al usar como soportes las zeolitas deslaminadas se observa que la actividad del catalizador Sn/Pd soportado sobre la zeolita ITQ-2 es superior a la obtenida con el catalizador soportado sobre la zeolita ITQ-6. Las relaciones Si/Al y el área superficial de ambos catalizadores es bastante parecida, por lo que la diferente actividad obtenida se podría explicar por la diferente morfología de dichas zeolitas, que hace que las láminas de la zeolita ITQ-2 sean más accesibles que las de la zeolita ITQ-6. Por otra parte, al comparar las actividades obtenidas con los catalizadores de Sn/Pd/MCM-22 y de Sn/Pd/ZSM-5 con las obtenidas para el resto de catalizadores se observa que la conversión a nitratos de los catalizadores soportados en estas zeolitas es bastante inferior. Esto se debe a las estructuras de las zeolitas MCM-22 y ZSM-5, que presentan una importante área interna, pero una baja área externa, lo que dificulta la accesibilidad a los centros activos. Estos resultados muestran claramente que es necesario el uso de un soporte con una elevada área externa, donde los nitratos puedan acceder con facilidad a los centros activos, por ello los mejores resultados se obtienen con las zeolitas deslaminadas o con materiales mesoporosos. Por otra parte, en cuanto a la selectividad a amonio se refiere (figura **1b**), se observa que la obtenida al utilizar la zeolita ITQ-2 como soporte es inferior a la obtenida al utilizar la MCM-41, lo que indica que el soporte además de requerir una elevada área externa necesita una morfología adecuada donde se puedan desorber rápidamente los productos formados, evitando la formación de subproductos. Es decir, la selectividad a nitrógeno se ve favorecida al usar un material con estructura laminar, como la ITQ-2, donde tanto los productos como los reactivos formados se puedan adsorber/desorber fácilmente.

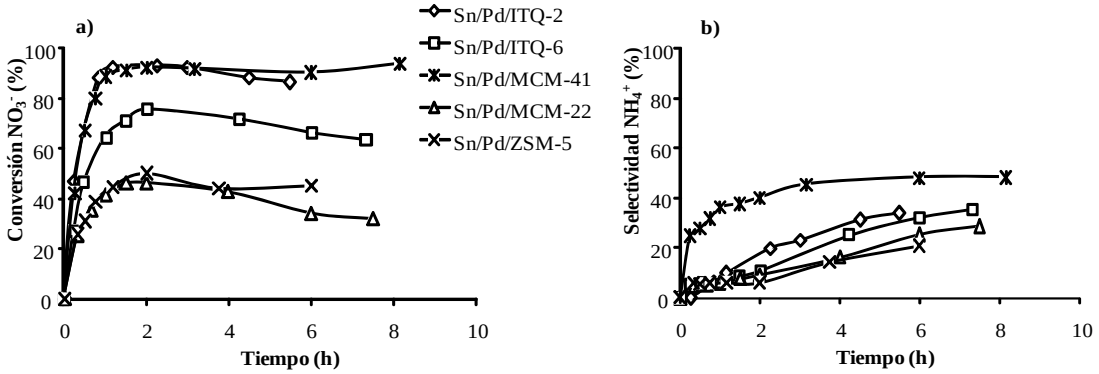


Figura 1. Actividad de los catalizadores 2,5%Sn/5%Pd soportados sobre ITQ-2, ITQ-6, MCM-41, MCM-22 y ZSM-5.

BIBLIOGRAFÍA

[1] C. L. Constantinou, C. N. Costa, A. M. Efstathiou, Catal. Today, 151 (2010) 190.
[2] J. K. Chinthaginjala, L. Lefferts, Appl. Catal., B, 101 (2010) 144.

HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE NITROFENOLES EN FASE ACUOSA

E. Díaz, A.F. Mohedano, J.A. Casas, J.J. Rodriguez
Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, UAM, Cantoblanco, 28049, Madrid,
elena.diaz@uam.es

INTRODUCCIÓN

Los compuestos nitrofenoles se caracterizan por presentar una elevada toxicidad y baja biodegradabilidad, por lo que forman parte de la lista de contaminantes prioritarios elaborada por la EPA. La aparición de estos compuestos en efluentes acuosos está asociada con su utilización como intermedios en la producción de tintes y pigmentos y su uso en la síntesis de productos farmacéuticos, herbicidas y fungicidas. Entre los distintos tratamientos estudiados para su eliminación destacan la adsorción, diferentes técnicas de oxidación, tratamientos biológicos y en menor medida los procesos de reducción. En este trabajo se ha estudiado la viabilidad de eliminar diferentes nitrofenoles de un efluente acuoso por medio de un tratamiento de hidrogenación catalítica orientado a reducir la toxicidad del efluente de partida.

EXPERIMENTAL

Las reacciones de hidrogenación se realizaron empleando catalizadores comerciales de Pd/Al_2O_3 y Rh/Al_2O_3 (0,5 % wt., Engelhard) y un catalizador de Ni/Al_2O_3 (5 % wt.) preparado en el laboratorio utilizando γ-Al_2O_3 (Merck) como soporte. Los catalizadores se trituraron y tamizaron para obtener un tamaño entre 80 y 100 μm, y se caracterizaron mediante isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K, ICP-MS, y quimisorción de CO.

Las reacciones de hidrogenación catalítica de varios nitrofenoles (2-nitrofenol (2-NP), 4-nitrofenol (4-NP) y 2,4-dinitrofenol (2,4-DNP)) en fase acuosa se realizaron en un reactor tanque agitado (25-50 ºC, 2 atm, 600 rpm), con alimentación continua de H_2 ($Q(H_2)$: 25 mLN/min). Los ensayos se llevaron a cabo con una concentración de 0,1 g/L de catalizador y una concentración inicial de nitrofenol comprendida entre 50 y 100 mg/L. La cuantificación de los compuestos de reacción se realizó mediante cromatografía líquida (HPLC-DAD, Varian), mientras que la toxicidad de las disoluciones de partida y de los compuestos de reacción se determinó utilizando un ensayo de inhibición mediante respirometría basado en el Método 209 OECD (1996).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La hidrogenación catalítica de nitrofenoles en fase acuosa conllevó un descenso de la concentración de los mismos con el tiempo de reacción, llegándose a alcanzar conversiones cercanas al 100 % de todos los nitrofenoles en tiempos cortos de reacción (1 h) cuando se emplearon los catalizadores de Pd/Al_2O_3 y Rh/Al_2O_3. Sin embargo, cuando la reacción tuvo lugar utilizando el catalizador de Ni/Al_2O_3 las conversiones obtenidas de 2-NP, 4-NP y 2,4-DNP tras 3 h de reacción alcanzaron valores del 51, 10 y

72 %, respectivamente. La baja actividad mostrada por el catalizador de Ni, a pesar de su elevado contenido en fase activa y la mayor temperatura de reacción ensayada, puede estar relacionada con la baja dispersión metálica de este catalizador, un 5 % frente a una dispersión metálica del 28 y 35 % que presentan los catalizadores de Rh y Pd, respectivamente, y a la mayor capacidad de hidrogenación que caracteriza a estos últimos.

Los resultados experimentales de evolución de la concentración de cada nitrofenol con el tiempo de reacción se ajustaron a una cinética de pseudo-primer orden. En la Tabla 1 se recogen los valores de los parámetros cinéticos obtenidos. La hidrogenación de 2,4-DNP presentó la mayor velocidad de reacción independientemente del catalizador utilizado, siendo el 4-NP el compuesto más difícil de hidrogenar. La menor reactividad para hidrogenar la posición *para* del grupo $–NO_2$, quedó también reflejada en la distribución de los productos de reacción. La hidrogenación de 2-NP, 4-NP y 2,4-DNP resultó selectiva a la formación de 2-aminofenol, 4-aminofenol y 2-amino-4-nitrofenol, respectivamente, no hidrogenándose la posición *para* del 2,4-DNP.

Tabla 1. Parámetros cinéticos obtenidos en la hidrogenación de los diferentes nitrofenoles en función del catalizador utilizado. (T=25 ºC (Pd/Al_2O_3-Rh/Al_2O_3); *50 ºC(*Ni/Al_2O_3); C_{cat}*=0,1 g/L).*

Catalizador	$k_{2\text{-NP}}$ (min^{-1})	$k_{4\text{-NP}}$ (min^{-1})	$k_{2,4\text{-DNP}}$ (min^{-1})
Pd/Al_2O_3	0,147 ± 0,004	0,090 ± 0,011	0,219 ± 0,009
Rh/Al_2O_3	0,065 ± 0,011	0,050 ± 0,003	0,163 ± 0,033
Ni/Al_2O_3	0,004 ± 0,001	0,001 ± 0,001	0,007 ± 0,001

La hidrogenación de los nitrofenoles estudiados proporcionó una significativa reducción de la toxicidad del efluente (Tabla 2). De acuerdo a los valores de EC_{50} obtenidos, la toxicidad de los productos de reacción resultó inferior a la de los compuestos de partida, lográndose reducciones de la misma superiores al 50 %, en el caso del 4-NP y 2,4-DNP.

Tabla 2. EC_{50} de los compuestos de reacción determinados mediante el ensayo respirométrico de inhibición metabólica.

Reactivos	EC_{50} (mg/L)	Productos	EC_{50} (mg/L)
2-nitrofenol	113	2-aminofenol	183
4-nitrofenol	41	4-aminofenol	93
2,4-dinitrofenol	42	2-amino-4-nitrofenol	122

Los resultados muestran la efectividad de la hidrogenación catalítica para transformar compuestos nitrofenólicos en otros con menor toxicidad, que pueden ser tratados mediante procesos biológicos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la ayuda recibida de la Consejería de Educación de la CM y al MICINN a través de los proyectos REMTAVARES S-2009/AMB-1588 y CTQ2008-03988, respectivamente, y a M. Posada su participación en el trabajo durante la realización de su proyecto fin de carrera.

OXIDACIÓN HÚMEDA Y CATALÍTICA DE CRYSTAL VIOLET MEDIANTE EL EMPLEO DE CATALIZADORES BASADOS EN LA HIDROTALCITA

A. Vallet, G. Ovejero†, A. Rodríguez, J. García

Grupo de Catálisis y Procesos de Separación (CyPS), Dpto. Ingeniería Química, Facultad de C. C Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Avda. Complutense s/n, 28040, Madrid, España, govejero@quim.ucm.es

Introducción

Al igual que otros muchos sectores industriales, las industrias del sector del papel, tintas y artes gráficas producen un volumen apreciable de aguas residuales que contienen compuestos tóxicos que precisan de depuración. Por tanto, la eliminación de estos vertidos y su tratamiento posterior constituye un problema de considerable impacto medioambiental que es necesario abordar mediante la búsqueda de alternativas adecuadas de tratamiento de aguas [1]. La oxidación en fase líquida, ha sido propuesta como una alternativa a los métodos convencionales biológicos para la oxidación de contaminantes tóxicos en altas concentraciones. En concreto en este trabajo nos centraremos en la Oxidación Húmeda (WAO) y Oxidación Húmeda Catalítica (CWAO). En este sentido, el objetivo del trabajo es clarificar la degradación de contaminantes orgánicos, empleando para ello el Crystal Violet (CV) como compuesto modelo, mediante procesos de WAO y CWAO empleando un catalizador de níquel soportado en hidrotalcita (Ni/HT).

Experimental

Para la síntesis de la hidrotalcita se empleó el método propuesto por K. Yamaguchi y col [2]. La introducción del níquel en el soporte se llevó a cabo mediante la técnica de impregnación a humedad incipiente, para después someter al material a un proceso de calcinación. Los catalizadores sintetizados fueron caracterizados mediante diversas técnicas (DRX, TEM, SEM, FRX…).

Los experimentos de oxidación fueron realizados en un microreactor autoclave en Hastelloy y de alta presión (C-276 autoclave Engineers) que posee un volumen de 100 mL. El reactor (d.i. 50 mm) está equipado con una camisa calefactora y un agitador.

Resultados y Discusión

Se estudió la influencia de la temperatura en el rango 120-180 ºC, presión, pH y el efecto de la presencia del catalizador con una concentración inicial de colorante de 100ppm. En la figura 1 se observa que tanto el proceso WAO como el CWAO se ven favorecidos por la temperatura, produciéndose una mayor eliminación del carbono orgánico total (COT) al aumentar este parámetro. Se observa también que la velocidad de reacción del proceso aumenta de forma notable al llevarse a cabo el proceso en presencia del catalizador. En la figura 2 se observa que el catalizador soporta 2 ciclos de recuperación y reutilización con lavado y secado intermedio, con una pérdida de actividad en la eliminación del COT de tan

sólo el 15%. El catalizador sintetizado mostró una alta estabilidad, no observándose pérdida del metal activo en el medio de reacción, siendo analizado mediante plasma de acoplamiento inductivo (ICP). En las figuras 3 y 4 puede observarse que la eliminación del CV es muy superior cuando se empleó catalizador en el medio de reacción frente al proceso WAO.

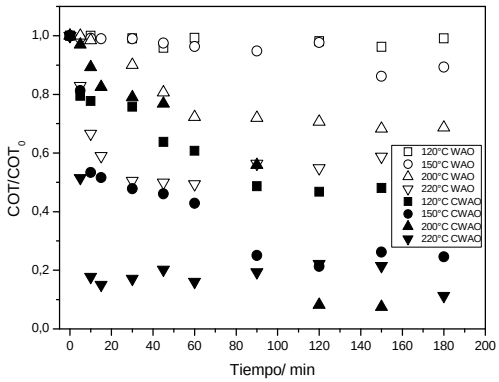


Figura 1.- Influencia de la temperatura en la eliminación del COT con el tiempo de reacción a 50 bar.

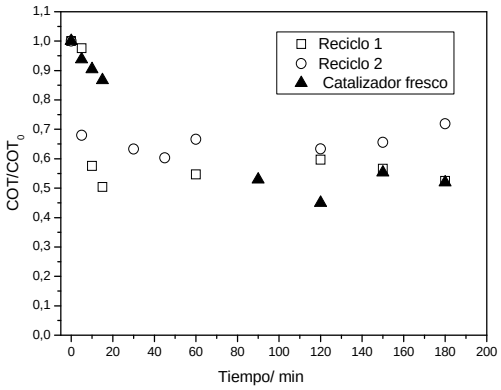


Figura 2.- Influencia de la reutilización del catalizador en la eliminación del COT con el tiempo de reacción a 50 bar.

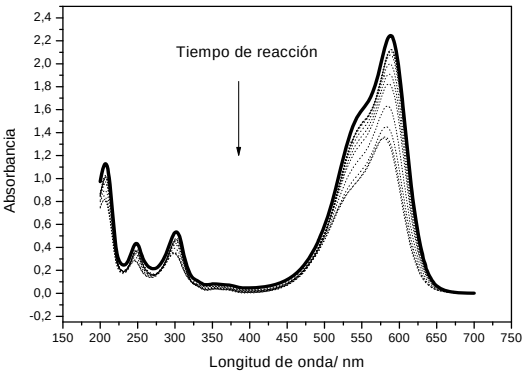


Figura 3.- Eliminación del color en WAO a 150ºC y 50 bar.

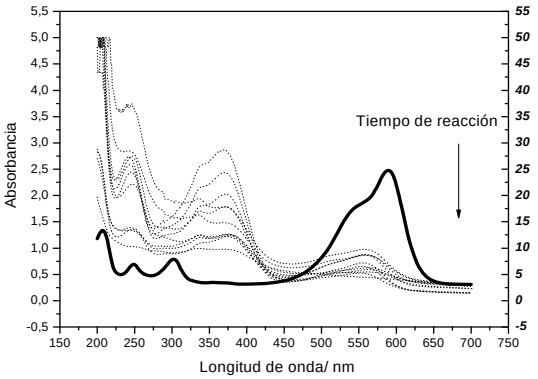


Figura 4.- Eliminación del color en CWAO a 150ºC y 50 bar.

Conclusiones

El empleo del catalizador de Ni/HT para la oxidación húmeda del CV mejora tanto la velocidad de reacción, como la eliminación del COT y del color de la solución preparada con respecto al proceso no catalítico, estando además los dos primeros parámetros favorecidos por el aumento de la temperatura de reacción.

Agradecimientos

Esta investigación ha sido financiada por la Dirección General de Universidades e Investigación de la Comunidad de Madrid a través de la red REMTAVARES S-2009/AMB-1588, por el Ministerio de Educación y Ciencia a través de la red CONSOLIDER CSD2006-44 y CTQ2008-02728.

Referencias

[1] Water Reuse: Issues, Technologies, and Applications. Metcalf and Eddy. McGraw Hill, (2007).

[2] Yamaguchi K, Ebitani K, Kaneda K. Hydortalcite-catalized epoxidation of olefins using hydrogen peroxide and amide compounds", J.Org.Chem, 64 (1999) 2966-2968

ESTUDIO MEDIANTE MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA Y ESPECTROSCOPÍA EELS DE ÓXIDOS DE Ce/Mn CON APLICACIÓN EN OXIDACIÓN HÚMEDA DE FENOL

J.A. Pérez-Omil, J.J.Delgado, W.Ouahbi, A.B. Hungría, J.M.Rodríguez-Izquierdo, J.J.Calvino y Miguel A.Cauqui

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Cádiz. Apartado 40, 11510-Puerto Real (Cádiz)

INTRODUCCIÓN

Los sistemas Ce-Mn-O son conocidos por presentar una elevada complejidad estructural, lo que justifica de alguna manera el empleo frecuente del término composite para aludir a los óxidos que resultan a partir de preparaciones convencionales de estos sistemas, por lo general por coprecipitación en medio básico a partir de sus sales disueltas. A esta complejidad contribuyen, de un lado, las múltiples formas cristalinas conocidas de óxido de manganeso y, de otro, la reducida solubilidad de los iones de este elemento en la red fluorita típica del CeO_2.

En la presente comunicación se ofrecerán datos correspondientes a la caracterización químico-estructural de una serie de oxidos de Ce-Mn haciendo uso de técnicas como la Microscopía Electrónica de Transmisión y la Espectroscopía EELS. El uso combinado de ambas, junto con otras técnicas de caracterización como la DRX, nos ha permitido identificar las diferentes fases existentes en función de la composición molar. Estos óxidos se han utilizado como catalizadores para la oxidación húmeda de fenol en medio acuoso. Los resultados de caracterización se correlacionan finalmente con el comportamiento catalítico ofrecido por las diferentes composiciones, a partir del mecanismo de reacción generalmente asumido para este tipo de reacciones [1].

EXPERIMENTAL

Los composites de Ce-Mn se han preparado por coprecipitación con amoníaco a partir de disoluciones de sus correspondientes nitratos. Tras lavar y filtrar se calcinaron a 500ºC (1 h). Se prepararon 5 óxidos CMX, siendo X el valor del porcentaje molar en Mn. La caracterización se llevó a cabo mediante DRX (Philips PW1820, Cu Kα, 40kV, 40 mA), HREM (JEOL 2000-EX, r.e. 0.21 nm), EELS (TECNAI F20, e.r.0.5 eV). En cuanto a las medidas catalíticas, se obtuvieron en un reactor tipo autoclave de 500 mL, operando a diferentes temperaturas (80, 90 ó 110ºC) y P_{O2} de 0.5 MPa. La carga de catalizador fue de 1 g y la de fenol inicial de 500 ppm. Para el seguimiento de la reacción se monitorizó la evolución temporal del COT (Shimadzu analyzer) así como del fenol y los productos intermedios (cromatógrafo GC 8000 Top series).

RESULTADOS

La caracterización mediante DRX pone de manifiesto la presencia de fases segregadas de óxidos de manganeso de diferente naturaleza, fundamentalmente en aquellas composiciones ricas en este elemento. Un análisis estructural más en detalle nos ha permitido identificar, con ayuda de la microscopía electrónica (figura 1), hasta

un total de 4 fases distintas de óxido de manganeso, consistentes básicamente en: partículas grandes con formas redondeadas (tipo A), partículas con formas de nanorod (tipo B), nanopartículas de óxido (tipo C) y otras partículas de morfología no bien definida (tipo D). La combinación de la simulación de imágenes y los resultados obtenidos mediante EELS nos ha permitido identificar cada una de estas fases según se recoge en la Tabla 1.

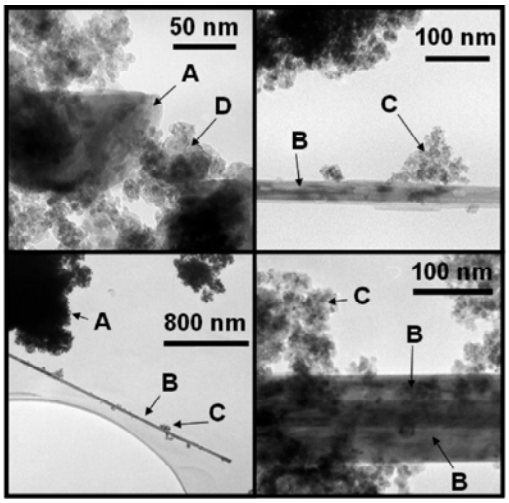


Figura 1. Imágenes TEM (CM50), donde se identifican las diferentes nanoestructuras presentes en estos óxidos.

Tabla 1. Resultados de EELS (CM50)

Tipo	Mn^{n+}	L_3(eV)	L_2(eV)	Fase
A	+4	644.0	654.2	MnO_2
B	+3	642.2	653.8	Mn_2O_3
C	+2	641.0	652.3	$Ce_{1-x}Mn_xO_{2-x}$
D	+2	641.6	664.1	Mn_5O_8
	+4	644.1		

Por lo que respecta al comportamiento en la reacción de oxidación de fenol, la composición más activa, con independencia de la temperatura de reacción, es la CM50. Dicho comportamiento, así como el ofrecido por el resto de composiciones se podrá justificar a partir del tipo de fase presente en cada una de ellas. En esta contribución se discutirá igualmente la influencia de cada una de estas fases sobre otros aspectos importantes como la selectividad hacia la mineralización total del fenol de partida y la resistencia de estos composites en condiciones de reacción ante fenómenos de desactivación como la deposición de depósitos carbonosos o el leaching de manganeso.

AGRADECIMIENTOS

Proyectos MICINN/FEDER-EU (MAT2008-00889-NAN y CTQ2005-02147). Los datos se EELS se obtuvieron en el Lawrence Berkeley National Laboratory.

BIBLIOGRAFÍA

[1] J. Delgado. J.A. Pérez-Omil, J.M. Rodríguez-Izquierdo, M.A. Cauqui, *Catal.Commun. (2006), 7(9), 639*.

INCIDENCIA DEL RATIO ATÓMICO, CARGA METÁLICA Y PRECURSORES EN LA REDUCCIÓN DE NITRATOS EN AGUA CON EL PAR BIMETÁLICO Pt-Ag

A. Aristizábal [1], **S. Contreras**[1], **J. Llorca**[2], **N. J. Divins**[2], **F. Medina** [1]

[1] *Departamento de Ingeniería Química, Universitat Rovira i Virgili, Campus Sescelades, Av/ Països Catalans 26, 43007 Tarragona, España.*
[2] *Institut de Tecniques Energetiques, Universitat Politècnica de Catalunya, Diagonal 647, 08028, Barcelona, España.*
Email de contacto: sandra.contreras@urv.cat

INTRODUCCIÓN

La contaminación de las aguas subterráneas con nitratos causada principalmente por el uso indebido de fertilizantes, es un problema ambiental que se presenta en diferentes países, entre ellos España [1,2]. El consumo excesivo de nitratos (más de 50 ppm [3]) en el agua es un riesgo para la salud especialmente para los niños, ya que puede causar metahemoglobinemia y transformarse en compuestos cancerígenos como las nitrosaminas [2]. Existen diferentes técnicas para eliminar los nitratos del agua, entre ellas la reducción catalítica [4]. Esta técnica es prometedora desde el punto de vista ambiental porque transforma los nitratos a nitrógeno sin generar residuos [5]. La técnica consiste en reducir los nitratos usando un catalizador bimetálico y un agente reductor como el hidrógeno. Los catalizadores utilizados frecuentemente consisten en un metal noble (Pt, Pd) y un metal precursor (ej Cu, Fe, Sn, In etc). En trabajos previos se ha demostrado que el par bimetálico, las sales precursoras, la carga metálica y el ratio atómico entre metal noble/metal precursor son variables que afectan la actividad catalítica de esta reacción [6]. Los catalizadores Pd-Cu en diferentes soportes son los más estudiados en la bibliografía, sin embargo hay otros pares bimetálicos interesantes, como Pt-Ag, que no han sido ampliamente estudiados y cuyos resultados podrían aportar conocimientos para establecer un mecanismo general de la reacción. En este trabajo se estudia la incidencia de las sales precursoras de Pt, la carga metálica y el ratio atómico Pt/Ag (0.33, 1.1 y 1.8) utilizando el par bimetálico Pt-Ag.

EXPERIMENTAL

Se han sintetizado catalizadores Pt-Ag soportados en carbón activo en polvo, (Ref: 26001-0, Charcoal powder. AC Norit A decolorizing) con ratios atómicos 1.8, 1.1 and 0.33 átomos Pt/átomos Ag y dos cargas metálicas diferente (1% y 3%Pt) por impregnación secuencial usando dos sales precursoras de Pt ($Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ y H_2PtCl_6). Se usó $AgNO_3$ como sal precursora de Ag. También se sintetizaron catalizadores monometálicos, 1%Ag/AC y 1%Pt/AC. Los materiales se probaron como catalizadores para la reducción catalítica de nitratos en agua en un reactor en continuo y se caracterizaron por: XRD, HRTEM, XPS, BET y TPR.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El área BET del soporte es 651.2 m^2/g, y el área de los catalizadores se encuentra en un rango entre 443 y 631 m^2/g. En los análisis de XRD se encuentran reflexiones de Pt, Ag y AgCl, dependiendo del precursor de Pt, de la carga metálica y del ratio

atómico. Por HRTEM se midió el tamaño de las partículas metálicas, y el tipo de interacción Pt-Ag. Mediante XPS se determinó (i) la relación Pt/Ag en la superficie y (ii) el estado de oxidación del Pt y Ag. Se encontró que los catalizadores monometálicos no son activos en la reducción de nitratos, y la adsorción de nitratos en el soporte es despreciable. En la Tabla 1 se presentan las conversiones de los catalizares bimetálicos que se probaron en la reducción catalítica de nitratos.

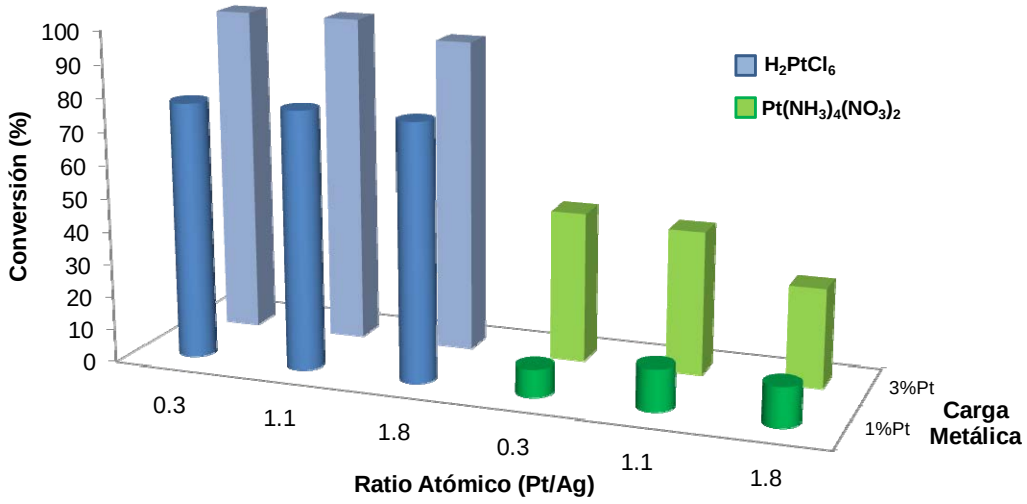


Figura 1. Conversión de nitratos de catalizadores Pt-Ag/AC a diferente ratio Pt/Ag. Influencia del precursor, del ratio atómico y de la cantidad de Pt

A partir de los resultados catalíticos y de caracterización se concluye que usando H_2PtCl_6 como precursor de Pt se obtienen catalizadores más activos que con el precursor $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$. Se observa que la sal precursora de Pt es la variable que afecta la actividad catalítica de manera más significativa entre las variables estudiadas. Es importante también considerar el efecto de las sales precursoras de Pt en la selectividad. Al usar H_2PtCl_6 se obtiene mayor selectividad a nitrito pero menos selectividad a amonio que usando $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ como precursor. Se observa que al aumentar la carga metálica de 1% a 3%Pt (manteniendo los ratios atómicos) aumenta la conversión. El ratio atómico óptimo para obtener mayor conversión es 1.1. En todos los casos es necesario mejorar la selectividad a nitrógeno para cumplir con la normativa vigente de agua potable.

AGRADECIMIENTOS: Se agradece a: Universitat Rovira i Virgili, Ministerio Español de Ciencia e Innovación (Programa Ramón y Cajal), Premio ICREA ACADEMIA, y a los proyectos: 2008ITT-CTP-00111 y CTM2008-02453. Con la ayuda del Comisionado para Universidades e Investigación del Departamento de Innovación, Universidades y Empresa de la Generalidad de Cataluña, el Fondo Social Europeo.

BIBLIOGRAFÍA

[1] L.W. Canter, Nitrates in Groundwater, Boca Raton, 1996.
[2] Ministerio del Medio Ambiente. Libro blanco del agua en España.
[3] EEC. Directiva 98/83/EC. 199, Anexo I. Parte B.
[4] G. Centi, S. Perathoner, Appl Catal, B. 41 (2003) 15.
[5] U. Prusse, M. Hahnlein, J. Daum, K.-D. Vorlop, Catal Today 55 (2000) 79.
[6] F.A. Marchesini, S. Irusta, C. Querini, E. Miro, Catal Commun 9 (2008) 1021.

ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES DURANTE LOS PROCESOS DE DESINFECCIÓN FOTOCATALÍTICA DE AGUAS RESIDUALES

C. Pablos, R. van Grieken, J. Marugán, E. Serrano

Departamento de Tecnología Química y Ambiental, ESCET, Universidad Rey Juan Carlos, C/ Tulipán s/n, 28933 Móstoles (Madrid).
Email de contacto: rafael.vangrieken@urjc.es

INTRODUCCIÓN

La contaminación de las aguas de consumo humano continúa siendo un problema, no sólo en los países en desarrollo, sino también en los países desarrollados ya que los tratamientos actuales para la desinfección de aguas, como la cloración y ozonización, generan subproductos de desinfección potencialmente cancerígenos para la salud humana [1]. Por otra parte, existe una creciente preocupación por la presencia en las aguas de microcontaminantes emergentes como fármacos, disruptores endocrinos, etc. cuyos efectos sobre la salud humana debido a la exposición a largo plazo aún son desconocidos. Estos compuestos no son eliminados por los tratamientos convencionales actualmente existentes en las plantas de tratamiento [2], aspecto que ha despertado el interés por la aplicación de nuevas tecnologías para el tratamiento de los efluentes. Entre ellas, la fotocatálisis heterogénea se presenta como alternativa a los tratamientos convencionales de desinfección debido a su capacidad de trabajar bajo condiciones de presión y temperatura ambiente, sin necesidad de utilizar reactivos químicos.

Hasta ahora, la fotocatálisis heterogénea ha demostrado ser eficaz tanto en la inactivación de microorganismos [3] como en la oxidación de microcontaminantes emergentes [2]. Aunque la mayor parte de estos estudios se han llevado a cabo utilizando el catalizador en suspensión, la aplicación de esta tecnología a gran escala estaría facilitada mediante la utilización de catalizadores inmovilizados [3].

El objetivo de este trabajo es determinar la eficacia del proceso fotocatalítico como tratamiento terciario en la depuración de aguas para conseguir simultáneamente la inactivación de microorganismos y la oxidación de microcontaminantes utilizando TiO_2 en suspensión e inmovilizado.

EXPERIMENTAL

Los experimentos se han llevado a cabo en un fotoreactor anular operando en recirculación con un depósito agitado con un volumen total de trabajo de 1 L. La fuente de radiación utilizada ha sido una lámpara tubular de luz negra de 6 W de potencia. El catalizador utilizado ha sido TiO_2 Degussa P25, tanto en suspensión como inmovilizado en un reactor de lecho fijo utilizando anillos Raschig como soporte. En los experimentos de inactivación se utilizó como microorganismo modelo *Escherichia coli* K12 (ATCC 23631), siguiendo la concentración de bacteria viable mediante diluciones seriadas. En los experimentos de eliminación de microcontaminantes se utilizó una mezcla de fármacos a dos niveles de concentración (10 mg L^{-1} y 20 µg L^{-1}) siguiéndose su evolución mediante HPLC y LC-MS.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se comparan los resultados obtenidos en la inactivación fotocatalítica de *E. coli* y oxidación simultánea de los fármacos en aguas residuales modelo con elevadas concentraciones de bacterias y fármacos (10^6 UFC mL^{-1} y 10 mg L^{-1} respectivamente) utilizando TiO_2 en suspensión e inmovilizado en un reactor de lecho fijo. Se puede observar que tanto los fármacos como la bacteria se eliminan completamente tras suficiente tiempo de irradiación, siendo destacable que la eficacia alcanzada en el reactor en lecho fijo es ligeramente superior que la obtenida en el reactor con catalizador en suspensión, en igualdad de condiciones de irradiación.

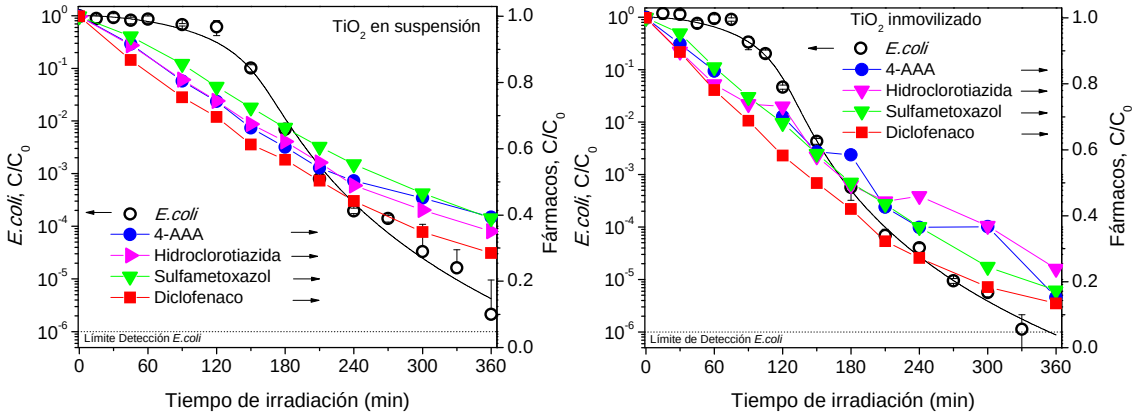


Figura 1. Inactivación de E.coli y oxidación de fármacos simultánea en la desinfección fotocatalítica de aguas residuales modelo con TiO_2 en suspensión (izquierda) e inmovilizado en un lecho fijo (derecha). [E.coli]: 10^6 UFC mL^{-1}; [fármaco]: 10 mg L^{-1}.

Por otra parte, los experimentos realizados a niveles de concentración más cercanos a los valores típicos existentes en los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales ([*E.coli*] de 10^3 UFC mL^{-1} y [fármacos] de 20 µg L^{-1}) han mostrado que ambos sistemas fotocatalíticos presentan una notable reducción del tiempo de irradiación requerido para llegar a la completa inactivación microbiana y a la total eliminación de los microcontaminantes emergentes.

En conclusión, los procesos fotocatalíticos han mostrado su viabilidad para llegar a cabo el tratamiento terciario de efluentes de depuradora, tanto desde el punto de vista de desinfección del agua como de eliminación de microcontaminantes, siendo especialmente interesante el uso de reactores de lecho fijo, ya que estos sistemas posibilitan la aplicación de esta tecnología a mayor escala.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo financiero al Ministerio de Educación y Ciencia a través del programa Consolider-Ingenio 2010 (CSD2006-00044 TRAGUA) y a la Comunidad Madrid a través del programa REMTAVARES (S2009/AMB-1588). Cristina Pablos también agradece al Ministerio de Educación y Ciencia su beca FPU.

BIBLIOGRAFÍA

[1] S.D. Richardson, *Trend. Anal. Chem.* 22 (2003) 666.
[2] M. Klavarioti, D. Mantzavinos, D. Kassinos, *Environ. Int.* 35 (2009) 402.
[3] S.Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, *Catal. Today* 147 (2009) 1.

EMPLEO DE NEGROS DE HUMO COMO CATALIZADORES EN PROCESOS DE OXIDACIÓN HÚMEDA CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

C. M. Dominguez, A. Quintanilla, N. Alonso-Morales, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, J.J. Rodriguez

Sección Departamental de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, Campus de Cantoblanco, 28049 Madrid.
carmenmaria.dominguez@uam.es

INTRODUCCIÓN

Se ha estudiado la aplicación práctica de diferentes negros de humo como catalizadores de bajo coste en procesos de oxidación húmeda con peróxido de hidrogeno para el tratamiento de aguas. Por primera vez en este tipo de procesos, se muestra un material de esta naturaleza como catalizador activo y estable. Hasta el momento, los carbones activados han sido los principales materiales carbonosos estudiados [1-3] ya que su durabilidad limitada [3] puede verse recompensada por su bajo coste.

EXPERIMENTAL

Se han empleado cuatro negros de humo de diferente procedencia y distintas propiedades texturales y físico-químicas: Chemviron y Vulcan XC72R (procedentes de la pirólisis del acetileno), y dos preparados en nuestro laboratorio (a partir de pirólisis de polietileno de baja densidad), con distinto grado de cristalinidad, llamados PE y PE grafitizado [4]. Estos materiales se han caracterizado mediante análisis elemental, DRX, TXRF, análisis termogravimétrico, adsorción/desorción de N_2, y se han determinado sus centros superficiales de naturaleza ácida y básica mediante valoraciones con NaOH y HCl, respectivamente.

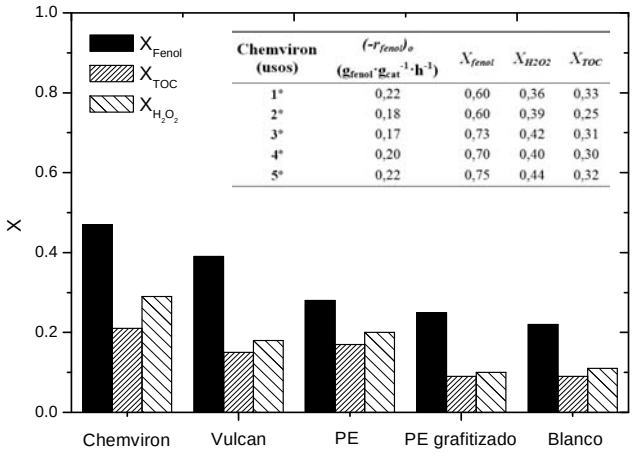
Los experimentos de oxidación se realizaron en un matraz de vidrio sumergido en un baño de silicona y acoplado a un sistema de reflujo. El matraz se cargó inicialmente con 45 mL de una disolución de fenol (1-5 g/L) y con el material carbonoso (0,125 – 0,25 g) y una vez alcanzada la temperatura de trabajo, 353 K, se introdujo el peróxido de hidrógeno (5 mL de una disolución de 50-250 g/L) con el fin de aportar la cantidad de peróxido de hidrógeno equivalente a la dosis teórica estequiométrica para la oxidación completa de fenol a CO_2 y agua.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los valores de las conversiones de fenol, H_2O_2 y COT obtenidas tras 4 h de reacción en presencia de cada uno de los catalizadores y en un experimento en blanco se muestran en la Figura 1. De acuerdo a estos resultados, el orden de actividad de los distintos negros de humo es el siguiente: Chemviron>Vulcan>PE>>PE grafitizado. La serie PE no son catalizadores adecuados en las condiciones de operación elegidas. La ausencia de poros en su estructura (S_{BET} ~ 2 m^2/g) puede contribuir a esta falta de actividad.

Los negros de humo Chemviron (S_{BET} = 53 m^2/g, A_{ext} = 52 m^2/g) y Vulcan (S_{BET} = 165 m^2/g, A_{ext} = 148 m^2/g) son los que presentan mayor actividad. Sus principales diferencias residen en el grado de ordenamiento cristalino (Chemviron: T_M = 1006 K, d_{002} = 3,476 Å, *Lc* = 70,83 y *La* = 65,66 *vs.* Vulcan: T_M = 949 K, d_{002} = 3,618 Å, *Lc* = 38,71 y *La* = 38,86) y también en el número de centros ácidos/básicos superficiales (Chemviron: 685 μeq H^+/g y 240 μeq OH^-/g *vs.* Vulcan: 542 μeq H^+/g y 170 μeq OH^-/g). La primera propiedad indica un mayor ordenamiento cristalino del Chemviron, lo que le confiere una mayor capacidad de intercambio de electrones, y la segunda, un mayor número de centros activos donde se puedan generar los radicales hidroxilos. La simultaneidad de ambas propiedades, junto a la necesidad de un material con superficie específica desarrollada, conforman un negro de humo con actividad catalítica sobresaliente para los procesos de oxidación húmeda con peróxido de hidrógeno.

Los estudios de estabilidad realizados con el negro de humo Chemviron en cinco ciclos consecutivos de 24 h de reacción cada uno (resultados recogidos en la tabla incluida en la Figura 1) demuestran que este catalizador mantiene la actividad, ya que a diferencia de los carbones activados [3], la conversión de peroxido de hidrógeno se mantiene constante con el uso.



Chemviron (usos)	$(-r_{fenol})_o$ ($g_{fenol} \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$)	X_{fenol}	X_{H2O2}	X_{TOC}
1º	0,22	0,60	0,36	0,33
2º	0,18	0,60	0,39	0,25
3º	0,17	0,73	0,42	0,31
4º	0,20	0,70	0,40	0,30
5º	0,22	0,75	0,44	0,32

Figura 1. Actividad de los distintos negros de humo. Condiciones de operación: C_{Fenol} =5g/L, C_{H2O2} =25 g/L, W_{cat}=0,125 g, t = 4h, T=80 ºC. La tabla insertada muestra los resultados del estudio de estabilidad del Chemviron a C_{Fenol} =1g/L, C_{H2O2} =5 g/L, W_{cat}=0,25 g, t = 8h y T=80 ºC

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN) la financiación de este trabajo a través de los proyectos CTQ2008-03988 y CTQ2010-14807 y al Ministerio de Educación la beca PR2010-0138 concedida.

BIBLIOGRAFÍA

[1] A. Rey, M. Faraldos, A. Bahamonde, J.A. Casas, J.A. Zazo, J.A. Rodríguez. Ind. Eng. Chem. Res. 47 (2008) 8166.

[2] H.T. Gomes, S.M. Miranda, M.J. Sampaio, A.M.T. Silva, J.L. Faria. Catal.Today 151 (2010) 153.

[3] C.M. Domínguez, A. Quintanilla, N. Alonso-Morales, A. Rey, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, J.A. Rodríguez, *Congreso Nacional de Ingeniería Química, Madrid*, Noviembre (2010).

[4] N. Alonso, M.A. Gilarranz, F. Heras, S. Eser, J.J. Rodriguez. Energy & Fuels 23 (2009) 6095.

MODIFICACIONES DEL SOPORTE CARBÓN ACTIVO PARA MEJORAR LOS CATALIZADORES DE Ru APLICADOS EN LA HIDROGENÓLISIS DE LA GLICERINA

E.Gallegos-Suarez[1,2], M. Pérez-Cadenas[1], I. Rodriguez-Ramos[1], A. Guerrero-Ruiz[2]

[1]Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/ Marie Curie 2,28049 Madrid.
[2]Universidad Nacional de Educación a Distancia, C/Senda del Rey 9, 28040 Madrid.
Gallegos.e@icp.csic.es

INTRODUCCIÓN

Recientemente debido a las grandes cantidades de glicerina que se están produciendo como subproducto de la fabricación de biodiesel, diversos autores están estudiando reacciones de valorización de este compuesto. La reacción catalítica de hidrogenolisis de la glicerina pretende su transformación en productos de mayor aplicabilidad como el 1,2-propanodiol o el 1,3-propanodiol [1]. Entre los catalizadores heterogéneos que más se usan para realizar dicha reacción están los constituidos por partículas metálicas (Cu, Pd, Rh, Pt, Ni ó Ru) soportadas en zeolitas, en carbones activados, en sílice ó en alúminas [2, 3]. Además cabe mencionar que partículas bimetálicas (RuPt, AuPt ó AuRu) soportadas en carbones activos [4] actúan como catalizadores muy eficientes para este proceso. La hidrogenolisis es una reacción que transcurre en dos pasos: primeramente se produce la pérdida de una molécula de agua, catalizada por centros ácidos, para finalizar con la hidrogenación del acetol generado por la pérdida de agua [2]. El objetivo de este trabajo es modificar la superficie de los carbones activos para generar centros ácidos y soportar nanopartículas de Ru en dichos carbones, y estudiar sus efectos al realizar la reacción de hidrogenolisis, en un sistema que pretendemos que opere en condiciones suaves de presión y temperatura, y por tanto que sea de bajo coste de operación.

EXPERIMENTAL

Se han seleccionado dos soportes diferentes. Uno es un carbón activado comercial (denominado Ac) tratado con una disolución de HCl al 10% para purificarlo de materia inorgánica, y el otro es dicho carbón activado tratado con disolución de HNO_3 al 10% en volumen (muestra Ac-Ox) con el fin de introducir grupos ácidos en la superficie del carbón. Una vez obtenidos los soportes se prepararon cuatro catalizadores mediante impregnación incipiente con $RuCl_3 \cdot xH_2O$ como precursor, (Ru(Cl)-Ac y Ru(Cl)-AcOx) y a partir del complejo $Ru(NO)(NO_3)_3$ (Ru(N)-Ac y Ru(N)-Ac-Ox). El contenido nominal de Ru es del 4% en peso. Todos los soportes y catalizadores se han caracterizado mediante isotermas de adsorción de N_2 a 77 K, TG, TPR, DTP, calorimetría de quimisorción del CO, TEM y XPS. Previamente a los estudios de reacción los catalizadores fueron reducidos en corriente de H_2 a 250ºC durante 2 horas y después son traspasados a un reactor autoclave donde se añade una disolución acuosa del 10%(w) de glicerina junto con los 450 mg de catalizador reducido. Se caliente la

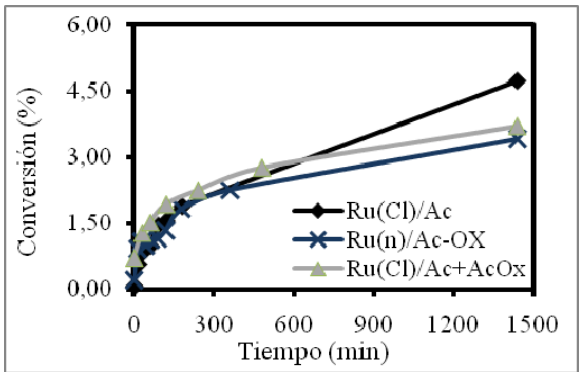
disolución en atmósfera de He hasta la temperatura de 180 ºC, se introduce el H_2 reactivo (80 atm) manteniéndose la suspensión en agitación a 500 r.p.m.

RESULTADO Y DISCUSIÓN

A partir de las isotermas de adsorción de N_2 y aplicando BET se obtiene unos valores de 1150 m^2/g para los dos soportes, y el diámetro medio de los poros según el método BJH, es de 3,7 nm. En la Tabla 1 se recogen los datos del % de Ru depositado y la temperatura de reducción, además del tamaño de partícula obtenido por TEM y por adsorción de CO. Cabe señalar que en las muestras ex-cloruro el tamaño de partícula obtenido por CO es mayor que el observado por TEM; lo cual podría justificarse porque la estequiometria de adsorción de CO ($CO:Ru_s$=1:1) sea, al menos en parte, 1:2. Además en la Tabla 1 se presentan las relaciones Ru/C obtenidas por XPS, apreciándose mayor señal de Ru en el catalizador Ru-Ac-Ox. Esto se puede justificar si consideramos que las partículas de Ru para los catalizadores obtenidos con $RuCl_3$ son lo suficientemente pequeñas como para estar dentro de los microporos y por tanto no ser detectables por XPS.

Tabla 1. Caracterización de los catalizadores

Catalizador	% Ru	Tª Reducción	d_{TEM} (nm)	d_{CO} (nm)	Ru/C	O/C
Ru(Cl)-Ac	3,9	191 ºC	3,2	6,8	0,002	0,108
Ru(Cl)-Ac-Ox	3,1	242 ºC	4,1	10,9	0,001	0,100
Ru(N)-Ac	4,1	220 ºC	4,9	3,0	0,011	0,174
Ru(N)-Ac-Ox	4,9	234 ºC	4,4	4,6	0,024	0,167



En la Figura 1 se muestra la conversión del glicerol hacia el producto deseado 1,2-propanodiol. Además del 1,2-propanodiol aparecen como subproductos el etilenglicol, metanol y metano que llevan a unos valores de conversión total de glicerol de 20-30%, salvo para el ensayo en el que se utilizó como catalizador una mezcla de Ru(Cl)/Ac y Ac-Ox (con la misma cantidad en peso) en el que se obtuvo una conversión final del 70%.

Figura 1. Conversión de glicerol a 1,2 propanodiol

BIBLIOGRAFÍA

[1]J. Hill, et al., Proc. Nat. Acad. Sc. USA, 103 (2006) 11206-11210.
[2] J. Chaminand, L. Djakovitch, P. Gallezot, P. Marion, C. Pinel, C. Rosier, Green Chem. 6 (2004) 359-361.
[3] L. Huang, Y.L. Zhu, H.Y. Zheng, Y.W. Li, Z.Y. Zeng, J. Chem. Technol. Biotechnol.. 83 (2008) 1670-1675.
[4] E.P. Maris, W.C. Ketchie, M. Murayama, R.J. Davis, J. Catal. 251 (2007) 281-294.

HIDROGENOLISIS DE GLYCEROL CON PLATINO SOPORTADO SOBRE DIFERENTES OXIDOS METALICOS

M.Checa[1], M.A. Aramendía[1], A. Marinas[1], J.M. Marinas[1] y F.J. Urbano[1]

[1]Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, 14014-Córdoba, manuelchecagomez@gmail.com

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, la industria del biodiesel genera glicerol como principal subproducto del proceso de producción. Este compuesto supone un interesante punto de partida para una gran cantidad de rutas sintéticas entre las que se encuentra la hidrogenolísis, lo que permitiría alcanzar una mayor rentabilidad en el proceso de producción de biodiesel[1].

El empleo de catalizadores metálicos soportados es una de las principales vías para llevar a cabo la reacción de hidrogenolísis del glicerol, destacando el platino como el metal que conduce a una mayor selectividad hacia los diferentes propanodioles, evitando la ruptura del enlace C-C. Por otra parte, se ha evidenciado la existencia de interacciones fuertes metal-soporte (Strong Metal-Support Interactions) entre el Pt y los soportes formados por óxidos metálicos parcialmente reducibles.

2. EXPERIMENTAL

En nuestro caso, hemos empleado catalizadores de Pt soportado sobre óxidos metálicos parcialmente reducibles (TiO_2, ZrO_2, ZnO y SnO_2), sintetizados mediante el método de deposición-precipitación[2]. Los catalizadores se caracterizaron mediante las técnicas ICP-MS, XPS, XRD, SEM y TEM

Los catalizadores fueron reducidos a dos temperaturas (200 y 400°C; 200 y 300°C para Pt/SnO_2), y se ensayaron en un reactor Berghoff de 80mL de capacidad. Las condiciones de reacción estudiadas fueron la presión inicial de hidrogeno, temperatura, concentración de glicerol y atmosfera de reacción. Las mezclas de reacción se analizaron mediante CG.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La síntesis de catalizadores de platino mediante el método de deposición-precipitación condujo a una baja incorporación de Pt. La distribución de las partículas y su tamaño es muy variable en función del soporte empleado; así pues, se observan partículas pequeñas en los catalizadores Pt/ZnO y Pt/ZrO_2 mientras que se muestran otras muy grandes en el caso de Pt/SnO_2 y Pt/TiO_2.

Por otro lado, la reducción de los catalizadores Pt/SnO_2 y Pt/ZnO a alta temperatura induce la formación de interacciones metal-soporte tales como la formación

de aleaciones Pt:Sn y Pt:Zn y la decoración de las partículas de Pt por el soporte. Estas interacciones son claramente visibles mediante XRD, XPS y TEM.

Por lo que respecta a la influencia de las posibles interacciones metal-soporte sobre la actividad, para los catalizadores sintetizados sobre soportes más difícilmente reducibles (ZrO_2 y TiO_2) la reducción a altas temperaturas (400ºC) conduce a una disminución de la conversión de glicerol. Por otro lado, para los catalizadores sintetizados sobre soportes fácilmente reducibles (ZnO y SnO_2, que forman aleación con el Pt) se observa una ligera mejora en la conversión de glicerol tras la reducción a alta temperaturas.

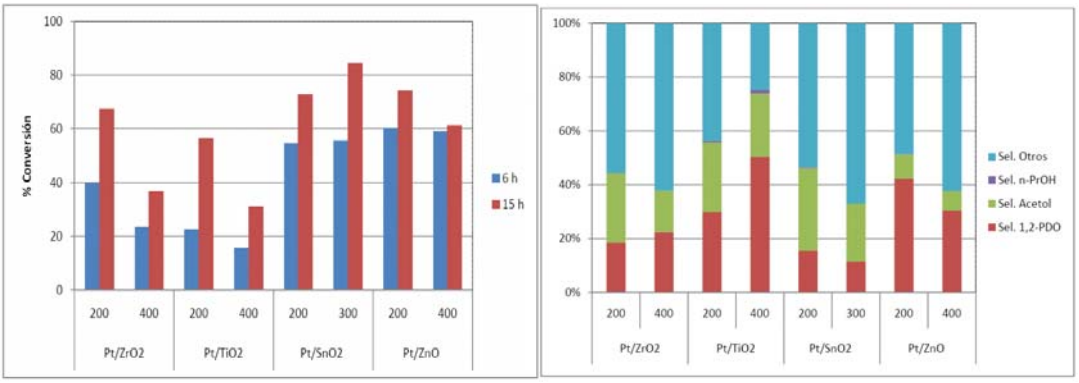


Figura 1. Conversión obtenida a 6 y 15 horas de reacción para cada catalizador a diferentes temperaturas de activación y en atmósfera reductora (H_2, 0,6 MPa) a 210ºC, empleando glicerol 1,36M (Izquierda). Selectividades obtenidas tras 15 horas de reacción (derecha).

Para el catalizador Pt/ZnO reducido a 200°C se estudió la influencia de las condiciones de reacción sobre el proceso de hidrogenolisis del glicerol. Los resultados obtenidos indican que:

- Los cambios en la presión inicial de hidrógeno en el intervalo estudiado afectan fundamentalmente a la selectividad a 1,2-propanodiol, aumentando ésta a medida que aumenta la presión de hidrógeno.
- Por otro lado, un aumento en la temperatura de reacción (175-210ºC) conlleva un aumento de la conversión asociado, sin embargo, a una disminución en la selectividad a 1,2-propanodiol.
- Finalmente, un aumento de la concentración inicial de glicerol (0,68 - 6,8 M) conduce a una disminución tanto de la conversión como de la selectividad a 1,2-propanodiol.

Para este catalizador, las condiciones de reacción óptimas desde el punto de vista de la selectividad hacia 1,2-propanodiol se dan en reacciones a partir de 0,8 MPa, hasta 190ºC y a bajas concentraciones de Glicerol.

Agradecimientos
Al MICINN (proyectos CTQ2008/01330, CTQ2010/18126), a la Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía (Proyectos P07-FQM-02695, P08-FQM-3931, y P09-FQM-4781), Fondos FEDER y al Ministerio de Educación y Ciencia por la concesión de una beca FPU (M. Checa, 2009).

Referencias

[1] C.H. Zhou, J.N. Beltramini, Y.X. Fan, G. Q. Lu, Chem. Soc. Rev, 2007 37 527-549.

[2] M.A. Aramendía, J. Hidalgo-Carrillo, A. Marinas, J.M. Marinas, F.J. Urbano, Appl Catal Gen, 2010 385 190-200.

HIDROGENOLISIS DE GLICEROL A 1,2-PROPANODIOL CON CATALIZADORES DE Cu/γ-Al_2O_3

F. Vila*, R. Mariscal, M. López-Granados, J. L. G. Fierro

Grupo de Energía y Química Sostenibles (EQS) del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), C/Marie Curie 2, 28049, Madrid @: franciscovila@icp.csic.es

INTRODUCCIÓN

La glicerina o glicerol es un subproducto inevitable del proceso industrial de producción de biodiesel. Por cada 9 kg de biodiesel producido se generan alrededor de 1 kg de glicerina cruda. En consecuencia la glicerina es una materia prima de bajo coste adecuada para su transformación a productos químicos de alto valor añadido. La reacción de hidrogenolisis de glicerina para obtener 1,2-propanodiol mediante catalizadores heterogéneos es uno de los procesos que mayor interés ha despertado [1]. Los catalizadores heterogéneos basados en cobre han mostrado excelentes propiedades para dicha reacción. En el presente trabajo se ha estudiado el comportamiento catalítico de una serie de catalizadores de Cu/γ-Al_2O_3, variando el contenido en cobre y ensayados en condiciones moderadas de presión y temperatura.

EXPERIMENTAL

Se prepararon cinco catalizadores mediante impregnación húmeda incipiente de γ-Al_2O_3 (Alfa Aesar, 220 $m^2 \cdot g^{-1}$) con la cantidad apropiada de una disolución acuosa de $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ para obtener sólidos con 2.5, 5, 10, 15 y 20 % en peso de cobre. Estos sólidos se secaron a 120ºC durante 12h y se activaron mediante dos etapas consecutivas de calcinación a 673K durante 0,5 h. y de reducción a 573K durante 1 h. Los catalizadores se denominaron xCuAl, donde x indica el % en peso de Cu. Los ensayos de actividad se realizaron en un reactor tipo Parr (100 ml de volumen) bajo las siguientes condiciones: 50 g de disolución acuosa al 80 % en peso de glicerina, 800 mg de catalizador, 493K, 2.4 MPa de H_2, 500 rpm y 8 h. Los productos de reacción se analizan mediante un FID en un CG, columna ZB-WAX (30 m x 320μm x 0,5μm).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Fig 1 recoge los resultados obtenidos en la reacción de hidrogenolisis de glicerina para los catalizadores xCuAl. La conversión de glicerina para la serie oscila entre 10-14 % y es comparable a la obtenida con la alúmina utilizada como soporte (10.7 %). Recientemente se ha descrito que la acidez del soporte podría ser responsable de la conversión de glicerina durante la reacción de hidrogenolisis dando lugar a productos

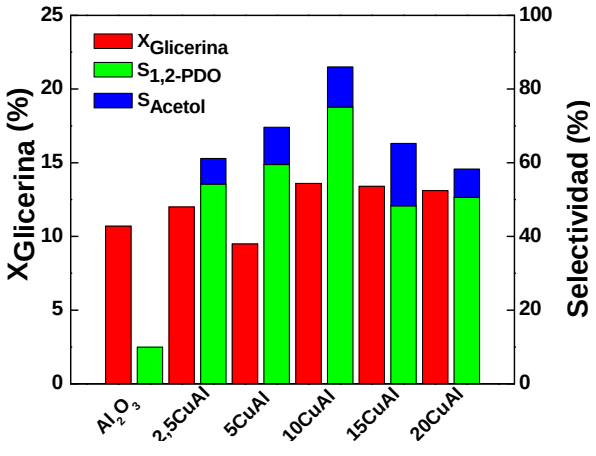


Fig. 1. Comportamiento catalíco de la serie xCuAl en la hidrogenolisis de glicerina.

de deshidratación [2].
La presencia de cobre muestra un claro aumento de la selectividad a productos de interés. En todos los casos se detectó la presencia de acetol procedente de la deshidratación de glicerina. La selectividad a 1,2-PDO aumentó con el contenido de cobre hasta alcanzar un máximo en 10CuAl. Con objeto de explicar tal comportamiento las muestras fueron caracterizadas mediante las técnicas TPR, XPS y DRIFT-CO.

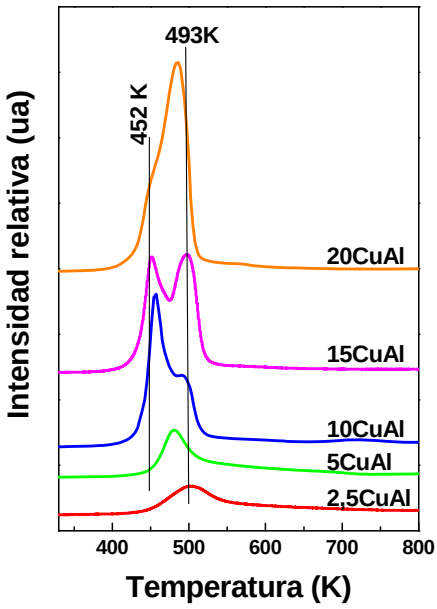


Fig. 2. Perfiles TPR de las muestras calcinadas xCuAl.

En la Fig 2 se muestran los perfiles de TPR de las muestras calcinadas. Se pueden distinguir claramente dos procesos de reducción, a 452 y 493 K, que son asociados a la reducción de partículas pequeñas y de cristales de mayor tamaño de cobre, respectivamente [3]. El proceso de reducción a mayor temperatura predomina para cargas de cobre superiores.

Los espectros XPS del nivel electrónico Cu $2p_{3/2}$ de los catalizadores reducidos muestran un intenso pico a 931.8 eV asignado a especies de cobre en estado reducido $Cu^{+/0}$. No se detectaron señales procedentes de especies Cu^{2+} en superficie. Por otro lado, los espectros DRIFT-CO de estos mismos catalizadores muestran dos bandas de absorción a 2112 y 2097 cm^{-1} asignadas a especies Cu^{+}-CO y Cu^{0}-CO, respectivamente [4]. La proporción Cu^{0}/Cu^{+} de las áreas medidas mediante DRIFT-CO fue distinto para cada catalizador y resultó mayor para el catalizador 10CuAl.

La caracterización superficial evidenció la presencia de especies de cobre parcial y totalmente reducidas para toda la serie xCuAl. El catalizador 10CuAl presentó una mayor relación entre especies de Cu^{0}/Cu^{+} junto a una mayor proporción de partículas de cobre reducidas de menor tamaño (ver Fig. 2).

Se puede concluir de los datos de actividad catalítica en la reacción de hidrogenolisis de glicerina que el mejor comportamiento catalítico dentro de la serie xCuAl fue alcanzado por el catalizador 10CuAl. Este mostró una selectividad a 1,2-PDO próxima al 80% en condiciones moderadas de presión y temperatura. Tal comportamiento se puede atribuir a la mayor proporción y dispersión de especies superficiales de Cu^{0} en esta muestra.

AGRADECIMIENTOSEste trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación (ENE2009-12743-C04-01) y la Comunidad Autónoma de Madrid y el FSE (CARDENER-CM).

BIBLIOGRAFÍA

[1] Y.Nakagawa, K.Tomishige; *Catal. Sci. Technol.* (2011) *in press. DOI:10.1093/c0cy00054j.*
[2] R.B.Mane, A.M. Hengne, A.A. Ghalwadkar, S Vijayanand, P.H.Mohite, H.S. Potdar, C,.V. Rode; *Catal. Lett.* (2010) 135:141-147.
[3] W.Dow, Y.Wang, T. Huang; *Appl. Catal. A: General* 190 (2000) 25-34.
[4] A. Dandekar, M. A. Vannice*; J. Catal. **178** (1998) 621-639.*

OXIDACIÓN SELECTIVA DE GLICEROL SOBRE CATALIZADORES BASADOS EN Au SOPORTADO EN MATERIALES CARBONOSOS: INFLUENCIA DEL SOPORTE, MÉTODO DE PREPARACIÓN Y CONDICIONES DE OPERACIÓN.

S. Gil[1], M. Marchena[1], A. Romero[2], J. L. Valverde[1]

[1] *Facultad de Ciencias Químicas,* [2]*Escuela Técnica Agrícola. Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Castilla-La Mancha, 13071 Ciudad Real, España*
Sonia.gil@uclm.es

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, los materiales carbonosos se utilizan ampliamente como soportes en catálisis heterogénea debido a sus propiedades específicas, como la resistencia a los medios ácidos/básicos, la posibilidad de controlar su porosidad y química superficial y la fácil recuperación de los metales [1]. Por ello, se consideró de interés el estudio, como soportes catalíticos en la oxidación selectiva de glicerol, de tres materiales carbonosos con distinta morfología y cristalinidad, como son las nanofibras de carbono tipo Ribbon (CNF-R), el carbón activo (AC) y el grafito (G). El interés de dicha reacción recae en la creciente expansión de la producción de biodiesel ya que, se producen 100 kg de glicerol por cada tonelada de biodiesel. Por lo tanto, sería un gran avance si el glicerol producido, al ser un compuesto de gran funcionalidad, se transformara en productos comerciales de elevado interés industrial, como el ácido glicérico, compuesto de alto valor añadido muy utilizado en química fina [2]. Además, diversos autores han demostrado que, tanto la conversión de glicerol como la selectividad a ácido glicérico, son parámetros que dependen, no sólo de las propiedades del catalizador, sino de las condiciones de operación [2,3]. Por todo ello, se consideró de interés plantear un estudio donde se analizara la influencia de las mismas en la actividad catalítica del glicerol.

EXPERIMENTAL

La síntesis de CNFs se llevó a cabo por descomposición química de etileno sobre Ni/SiO_2 a 1023 K según el procedimiento descrito en [4]. El AC y G utilizados son comerciales. La fase metálica se introdujo por dos métodos: impregnación (-IMP) y sol-gold usando THPC como agente oxidante (-SGT). Para caracterizar los soportes y catalizadores se utilizaron las siguientes técnicas: adsorción/desorción de N_2, difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía Raman y oxidación, desorción y reducción a temperatura programada (TPO, TPD y TPR, respectivamente). Los catalizadores preparados se probaron en la reacción de oxidación selectiva de glicerol. Así, se estudió como influye el método de preparación del catalizador, la naturaleza del soporte y diversas condiciones de reacción (presión y temperatura) en la actividad catalítica (conversión y selectividad a ácido glicérico).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las propiedades texturales de los soportes se han descrito con detalle en [5]. En la Tabla 1 se muestra cómo influye la naturaleza carbonosa del soporte y el método de preparación del catalizador sobre los resultados catalíticos alcanzados. El método de preparación del catalizador, directamente relacionado con el tamaño de partícula, jugó un papel importante en la actividad catalítica. Así, los catalizadores sintetizados por el método sol-gold presentaron partículas de Au más pequeñas y finamente dispersas que los preparados por impregnación, mostrando mejor actividad catalítica en la reacción test. Por otro lado, la presencia de defectos estructurales en los soportes catalíticos influye decisivamente en la forma en que se depositan la partículas metálicas y por tanto, en su actividad catalítica. Así se observó cómo en el G y en las CNFs, materiales más cristalinos, las partículas de Au estaban mejor ancladas y más dispersas, hecho que facilita la abstracción de los protones del glicerol incrementando su conversión. Sin embargo, los catalizadores basados en Au soportado sobre AC, a pesar de que presentaron una buena dispersión, debido a su elevada superficie específica, mostraron menor actividad catalítica como consecuencia de la débil interacción metal (Au)-soporte.

Tabla 1. Influencia del soporte y método de preparación.

Catalizadores/ Método	$\overline{d}_s$ (nm)	TOF [1] (h^{-1})	S_{GLYA} [2] (%)	S_{GLYCA} [2] (%)	S_{TARAC} [2] (%)	S_{OXALA} [2] (%)	S_{MOXALA} [2] (%)	S_{HPYA} [2] (%)
Au/G-IMP	12,6	821,5	52,1	33,5	5,2	4,4	3,1	1,7
Au/G-SGT	7,7	1280,8	62,9	25,4	4,1	4,4	0	3,2
Au/AC-IMP	13,3	437,6	11,3	54,2	7,6	7,2	15,1	4,6
Au/AC-SGT	7,8	645,4	37,1	43	6,9	4	3,3	5,7
Au/CNF-R-IMP	19,2	630,2	33,7	47,1	6,3	4,4	5,8	2,7
Au/CNF-R-SGT	13,2	866,2	41	40,8	6,6	3,3	4,3	4

[1] *Valor del TOF (h^{-1}) después de 1 h de reacción.*

[2] *Selectividad de los productos al 35 % de conversión de glicerol.*

Finalmente, se llevaron a cabo diversos estudios variando la presión (3, 5 y 8 bares) y la temperatura (25, 34,8, 60 y 100 ºC), pudiéndose observar cómo un incremento en la presión de oxigeno no afectó drásticamente a la conversión de glicerol, pero si favoreció la selectividad a ácido glicérico. Este hecho puede atribuirse a que a mayor presión, se minimiza la formación de peróxido de hidrógeno con el consiguiente descenso en la formación de ácido glicólico [3]. En cuanto a la temperatura, un incremento de la misma dio lugar a un notable incremento de la actividad catalítica, favoreciéndose la oxidación de los ácidos glicólico y tartrónico a ácido oxálico, lo que se traduce en un incremento en la selectividad a ácido glicérico [2].

BIBLIOGRAFÍA

[1] P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, *Appl. Catal. A* 253 (2003) 337-358.
[2] S. Demirel-Gülen, M. Lucas, P. Claus, *Catal. Today* 102 (2005) 166-172.
[3] N. Dimitratos, A. Villa, L. Prati, *Catal. Lett.* 133 (2009) 334.
[4] C. Park, M.A. Keane, *J. Catal*. 221 (2004) 386.
[5] V. Jiménez, A, Nieto-Márquez, J,A. Díaz, R. Romero, P, Sánchez, J.L. Valverde, A. Romero, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 8407-8417.

PRODUCCION CATALITICA DE COMBUSTIBLES LIQUIDOS A PARTIR DE MOLECULAS DERIVADAS DE LA BIOMASA

J.C. Serrano-Ruiz[1*], E.V. Ramos-Fernández[2], L. Pastor[1], A. Sepúlveda-Escribano[1], J.A. Dumesic[3]

[1]*Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Apartado 99 E-03080*

e-mail: jcserrano@ua.es

[2]*Catalysis Engineering, DelftChemTech, Delft University of Technology, Julianalaan 136, 2628 BL Delft (Netherlands)*

[3]*Department of Chemical and Biological Engineering, University of Wisconsin–Madison, WI, 53706, USA*

INTRODUCCIÓN

El petróleo es en la actualidad la principal materia prima para la producción de combustibles y productos químicos. Sin embargo, se trata de un recurso natural no renovable, desigualmente distribuido geográficamente, cada vez más escaso y cuyo consumo masivo contribuye a la acumulación de CO_2 (un gas de efecto invernadero) en la atmósfera. Todos estos problemas han conducido a nuestra sociedad a la búsqueda de nuevas fuentes renovables que puedan sustituir al petróleo y, de entre todas ellas, la biomasa es la única fuente sostenible de energía y carbón orgánico disponible en la actualidad.

Una de las rutas más prometedoras para la producción de combustibles líquidos a partir de biomasa consiste en el procesado catalítico en fase acuosa de compuestos derivados de la biomasa relevantes, las llamadas moléculas plataforma [1]. En la presente comunicación describimos algunas de las rutas catalíticas más interesantes para la producción de combustibles líquidos (100 % compatibles con nuestro actual sistema de transportes) a partir de importantes moléculas plataforma como ácido láctico, ácido levulínico, γ-valerolactona, glucosa y sorbitol en forma de disolución acuosa. Los procesos catalíticos descritos combinan reacciones de desoxigenación (hidrogenación, hidrogenolisis, deshidratación, decarboxilación) necesarios para controlar la alta reactividad de estas moléculas, con procesos de acoplado C-C (condensación aldólica, cetonización, oligomerización) útiles para incrementar el peso molecular del combustible líquido final.

EXPERIMENTAL

Los ensayos catalíticos se realizaron en un reactor en flujo compuesto de un tubo de acero, un horno, un separador gas-líquido y una bomba de HPLC para introducir la

alimentación líquida. Los efluentes líquidos y gaseosos se analizaron y cuantificaron por CG y CG-MS.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El ácido láctico (ácido 2-hidroxi-propanoico), con sus dos grupos funcionales, puede considerarse un prototipo de molécula derivada de la biomasa. Nosotros hemos desarrollado una ruta catalítica para convertir disoluciones acuosas concentradas de ácido láctico en alcoholes de entre 4 y 7 átomos de carbono [2] que, al contrario que el etanol, poseen propiedades de polaridad y densidad energética similares a la gasolina convencional. El nuevo proceso combina reacciones de deshidratación/hidrogenación con procesos de acoplado C-C en un solo reactor mediante el uso de un catalizador bifuncional $Pt(0.1\%)/Nb_2O_5$. Al contrario que el bioetanol industrial, estos alcoholes son obtenidos en una fase orgánica que se separa espontáneamente de la fase acuosa y, por tanto, no requieren de complicados y costosos procesos de destilación para su purificación.

El ácido levulínico (ácido 4oxo-pentanoico) es una importante molécula plataforma que se obtiene industrialmente mediante deshidratación de residuos lignocelulósicos. Este compuesto, en forma de disolución acuosa, puede ser convertido con elevados rendimientos (90 %) en 5-nonanona, un precursor para la producción de gasolina y componentes diesel C_{18}-C_{27} [3, 4].

Finalmente, la presente comunicación describe un proceso catalítico para la conversión de azúcares y polialcoholes (glucosa y sorbitol) en hidrocarburos líquidos químicamente similares a los usados actualmente en el sector de transporte [5]. El proceso involucra un primer reactor donde los derivados de la biomasa sufren desoxigenación/reformado sobre un catalizador de PtRe/C a condiciones moderadas de presión y temperatura para dar lugar a una fase orgánica mezcla de cetonas, ácidos carboxílicos y alcoholes de entre 3 y 6 átomos de carbono. Esta fase orgánica de compuestos monofuncionales es subsecuentemente transformada mediante reacciones de acoplado C-C en hidrocarburos aromáticos para gasolina, o, alternativamente, en compuestos lineales para diesel y combustible de aviación en un proceso en cascada. El H_2 necesario para llevar a cabo la conversión de azúcares en hidrocarburos líquidos es internamente suministrado en el mismo proceso a través de reacciones de reformado de una fracción de la alimentación.

BIBLIOGRAFIA

[1] J.J. Bozell, G.R. Petersen, Green Chem. 2010, 12, 539.

[2] J.C. Serrano-Ruiz, J.A. Dumesic, Green Chem. 2009, 11, 1101.

[3] J.C. Serrano-Ruiz, D. Wang, J.A. Dumesic, Green Chem., 2010, 12, 574.

[4] D. Martin-Alonso, J.Q. Bond, J.C. Serrano-Ruiz, J.A. Dumesic, Green Chem., 2010, 12, 992.

[5] E.L. Kunkes, D.A. Simonetti, R.M. West, J.C. Serrano-Ruiz, C.A. Gartner, J.A. Dumesic, Science, 2008, 322, 417.

ÓXIDO DE CALCIO DE ORIGEN RENOVABLE COMO CATALIZADOR PARA LA SÍNTESIS DE BIODIÉSEL

A. Navajas, I. Campo, G. Arzamendi, L.M. Gandía

Departamento de Química Aplicada, Universidad Pública de Navarra, Campus de Arrosadía, 31006 Pamplona
alberto.navajas@unavarra.es

INTRODUCCIÓN

El biodiésel obtenido a partir de aceites vegetales o de grasas animales es un combustible renovable que puede sustituir al diésel de petróleo. Se han descrito diversos catalizadores heterogéneos para la síntesis de biodiésel por transesterificación [1, 2], no obstante, el óxido de calcio es uno de los que está suscitando mayor interés [3-5]. En este trabajo se emplea como catalizador un óxido de calcio de origen renovable obtenido a partir de cáscara de huevo de gallina. Se ha estudiado su actividad y estabilidad en la reacción de transesterificación con metanol de aceite de girasol.

PARTE EXPERIMENTAL

Se empleó cáscara de huevos de gallina, que se lavó con abundante agua destilada y se secó durante 24 h a 100 ºC. Una vez seca la cáscara se molió en un mortero de ágata y se calcinó durante 2 h a temperaturas comprendidas en un intervalo de 600 a 1000 ºC. Los sólidos obtenidos se caracterizaron por DRX (D-Max Rigaku, 40 kV, 80 mA, λ = 1,5405 Å, 2θ = 5-80 º) y TEM (JEOL-2000 FXII, Jeol Corp. Ltd., Tokyo, Japan, operating at 200 kV). La evaluación de la basicidad de estos sólidos se llevó a cabo por TPD de CO_2 (Micromeritics Autochem 2920).

Para la evaluación de la actividad se efectuaron reacciones de transesterificación de aceite de girasol refinado, a 60ºC con una relación molar aceite/metanol 1:12 y un contenido de catalizador del 2 % en peso con respecto al aceite. Los experimentos se llevaron a cabo en un Radleys Tornado IS6, dotado de agitación mecánica y control de la temperatura [1]. Las muestras extraídas del sistema de reacción fueron analizadas por cromatografía de exclusión de tamaños (SEC/GPC) [6]. Para estudiar la estabilidad de los catalizadores se determinó la cantidad de calcio disuelto en el medio de reacción.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestran los difractogramas de rayos X de la cáscara de huevo sin calcinar y tras ser calcinada a las temperaturas indicadas. A partir de 800 ºC se encuentra que CaO es la única fase cristalina presente, mientras que a temperaturas inferiores existe $CaCO_3$ en las muestras. En la Figura 2, se muestran los resultados de TPD de CO_2 para los mismos sólidos. Se puede observar que para $T_{calc} \geq 800$ ºC los sólidos presentan similares propiedades básicas (para $T_{calc} < 800$ºC aparece CO_2 de la descomposición de $CaCO_3$). La Figura 3 muestra fotografías TEM donde se puede ver la morfología de placas cristalinas superpuestas de los sólidos calcinados.

En la Figura 4 aparece la evolución con el tiempo de reacción de la conversión de aceite. A partir de una temperatura de calcinación de 700 ºC todos los sólidos muestran actividad catalítica. Por otro lado, los análisis del medio de reacción mostraron la presencia de Ca correspondiendo a un 2-5% del catalizador original. No obstante, catalizadores limpios y vueltos a calcinar después de reacción vuelven a mostrar idéntica estructura (Figura 1), basicidad (Figura 2) y propiedades catalíticas (Figura 3).

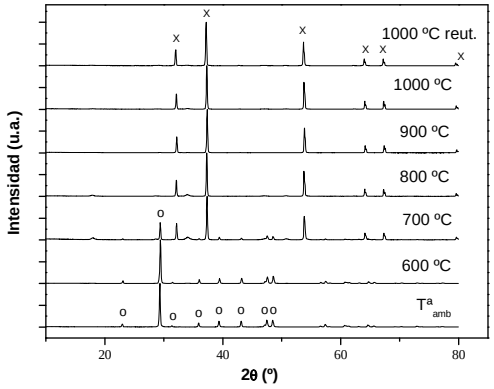


*Figura 1. DRX (***O** *$CaCO_3$,* **X** *CaO).*

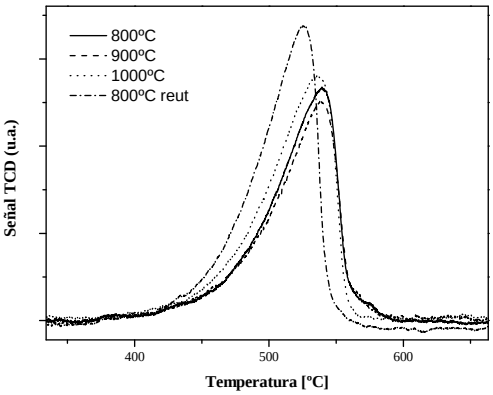


Figura 2. TPD de CO_2

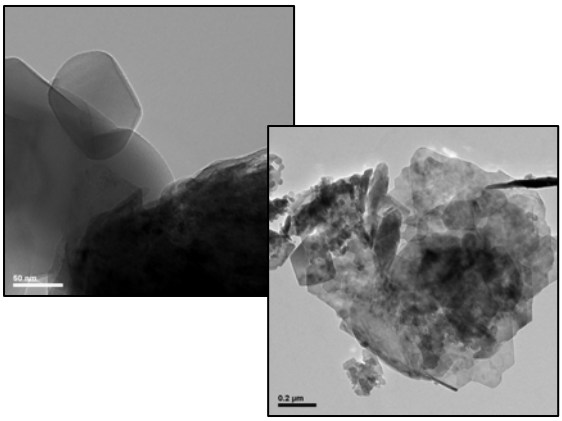


Figura 3.Fotografías TEM

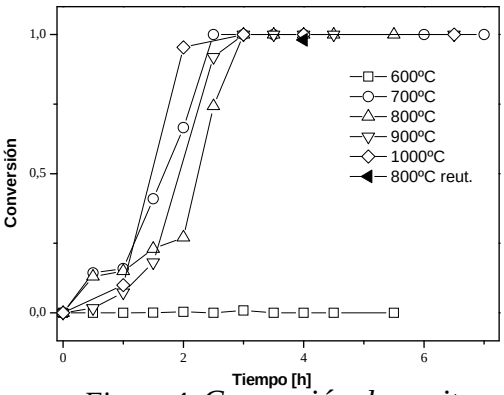


Figura 4. Conversión de aceite

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación del presente trabajo al Ministerio de Ciencia e Innovación (TRACE:TRA2009 0265 02, ENE2009-14522-C05-03).

BIBLIOGRAFÍA

[1] A. Navajas, I. Campo, G. Arzamendi, W.Y. Hernández, L.F. Bobadilla, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, L.M. Gandía, *Appl. Catal. B: Environ.* 100 (2010) 299.
[2] S. Bancquart, C. Vanhove, Y. Pouilloux, J. Barrault, *Appl. Catal. A: Gen.* 218 (2001) 1.
[3] D. Martín Alonso, F. Vila, R. Mariscal, M. Ojeda, M. López Granados, J. Santamaría-González, *Catal. Today* 158 (2010) 114.
[4] M. López Granados, A.C. Alba-Rubio, F. Vila, D. Martín Alonso, R. Mariscal, *J. Catal.* 276 (2010) 229.
[5] G. Arzamendi, E. Arguiñarena, I. Campo, S. Zabala, L.M. Gandía, *Catal. Today* 133-135 (2008) 305.
[6] G. Arzamendi, E. Arguiñarena, I. Campo, L.M. Gandía, *Chem. Eng. J.* 122 (2006) 31.

CINCATO CÁLCICO COMO PRECURSOR DE CATALIZADORES BÁSICOS EN LA ETANOLISIS DE TRIGLICÉRIDOS

J. M. Rubio-Caballero, J. Santamaría-González, P. Maireles-Torres, R. Moreno-Tost, J.M. Mérida-Robles, A. Jiménez-López

Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC), Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, 29071 Málaga, España
E-mail: jmrubiocaballero@uma.es

INTRODUCCIÓN

La producción industrial de biodiésel se basa en la transesterificación de triglicéridos con metanol utilizando catalizadores básicos como hidróxidos y metóxidos alcalinos, convirtiéndose de esta forma el biodiesel en una alternativa al diesel de origen fósil. La selección del alcohol de cadena corta se realiza en función tanto de su coste como de su reactividad.

El uso de etanol frente al metanol presenta una serie de ventajas, ya que se puede obtener a partir de recursos agrícolas renovables y así lograr una total independencia del petróleo. Además, el etanol exhibe un mayor poder de disolución de los aceites, y con ello se consigue un medio de reacción (alcohol-aceite) monofásico. Otras ventajas del etanol frente al metanol es que aporta un átomo de C más al éster alquílico resultante, aumentando el contenido calorífico y el índice de cetano del biodiésel, el cual posee puntos de nube y de fluidez más bajos que los ésteres metílicos, mejorando el arranque del motor en frío [1].

El objetivo de este trabajo ha sido el estudio del cincato cálcico dihidrato como precursor de un catalizador heterogéneo básico en la etanolisis del aceite de girasol. Además se ha procedido a evaluar la influencia y a la optimización de las siguientes condiciones de reacción: relación molar etanol/aceite, porcentaje en peso del catalizador, presencia de ácidos grasos libres y agua, y reutilización del catalizador.

EXPERIMENTAL

La síntesis del precursor cincato de calcio dihidrato ($CaZn_2(OH)_6.2H_2O$) ha sido descrita en detalle en un trabajo previo [2]. Tanto el precursor como el catalizador activado a 400ºC se han caracterizado por distintas técnicas, tales como DRX, SEM, XPS, adsorción de N_2 a -196ºC, ATD-TG y EGA-MS. La reacción de etanolisis se llevó a cabo en un matraz de fondo redondo de tres bocas, en atmosfera de N_2, a reflujo y con agitación magnética.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El cincato cálcico dihidrato es un precursor con una baja tendencia a la carbonatación e hidratación en contacto con el aire, de tal forma que por activación en atmósfera de He a 400ºC se obtiene una mezcla de CaO y ZnO. Esta temperatura supone una disminución de 400ºC respecto al óxido de calcio másico, el cual se hidrata y carbonata fácilmente en aire. Este catalizador básico ha demostrado ser muy activo en la reacción de

metanolisis de triglicéridos, con una cinética similar a la del KOH en condiciones homogéneas [2].

En la etanolisis de aceite de girasol se observa que con un 4% de catalizador respecto al aceite se alcanza un rendimiento a ésteres etílicos (FAEE) superior al 95% (Figura 2), a 78ºC y con una relación etanol:aceite de 20, pero el uso de mayores porcentajes no supone una mejora del rendimiento. Este hecho podría atribuirse a limitaciones difusionales inherentes a la presencia de una mayor cantidad de catalizador sólido sin variar la velocidad de agitación (600 rpm).

La etanolisis de los triglicéridos requiere una relación molar alcohol/aceite superior a la estequiométrica, aunque valores inferiores a 15 no producen FAEE, siendo la relación molar óptima de 20.

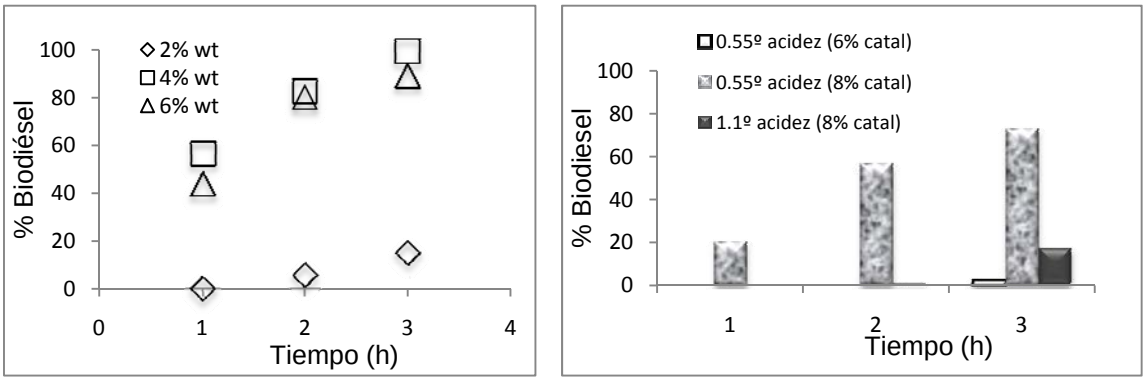


Figura 1. Influencia de la carga de catalizador y de la acidez libre

Sin embargo, la actividad catalítica en la etanolisis se ve altamente afectada por la presencia de H_2O y ácidos grasos libres presentes en el aceite de fritura (Figura 1), limitando los ciclos de reutilización del catalizador a 3.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación ha sido financiada por el Ministerio de Ciencia e Innovación (proyecto ENE2009-12743-C04-03), la Junta de Andalucía (Proyecto de Excelencia P09-FQM-5070) y los fondos FEDER, y RMT al Programa Ramón y Cajal (RYC-2008-03387).

BIBLIOGRAFÍA

[1] J.M. Encinar, J.F. González, A. Rodríguez-Reinares; Fuel Processing Technology 88 (2007) 513.

[2] J.M. Rubio-Caballero, J. Santamaría-González, J. Mérida Robles, R. Moreno-Tost, A. Jiménez-López, P. Maireles Torres; Appl. Cat. B: Environmental 91 (2009) 339.

HIDRODESOXIGENACIÓN DE ÉSTERES METÍLICOS SOBRE MATERIALES TIPO SBA-15 IMPREGNADOS CON Ni, Co Y Cu

C. Ochoa[1]; Y. Yang[1]; J.M. Coronado[1]; V. A. de la Peña[1]; D.P. Serrano[1,2]

[1]Unidad de Procesos Termoquímicos, Instituto IMDEA Energía, c/ Tulipán s/n, 28933 Móstoles, Madrid, España
[2]Departamento de Tecnología Química y Energética, ESCET, Universidad Rey Juan Carlos, 28933 Móstoles, Madrid, España
e-mail: cristina.ochoa@imdea.org

INTRODUCCIÓN

Los biocombustibles constituyen una alternativa potencial para reemplazar a los combustibles de origen fósil, por lo que la Unión Europea ha establecido que el 10 % de la energía consumida en el transporte tenga una procedencia renovable para el año 2020 [1]. En este sentido, la obtención de biodiésel a partir de la transesterificación de aceites vegetales ha centrado un alto número de investigaciones. Sin embargo, el biodiésel no es compatible con los motores diésel convencionales, lo que hace inviable su uso directo sin mezclar. La hidrodesoxigenación (HDO) es un proceso que implica la eliminación de oxígeno en presencia de H_2 para obtener agua e hidrocarburos saturados con las mismas características que los derivados del petróleo [2]. En el presente trabajo de investigación, se ha estudiado la reacción de HDO de una mezcla de ésteres metílicos (FAME) en presencia de Ni, Co y Cu soportados sobre sílice mesoestructurada tipo SBA-15 para la obtención de compuestos parafínicos en el rango del diésel.

EXPERIMENTAL

Preparación de catalizadores y caracterización. El material tipo SBA-15 fue preparado de acuerdo al procedimiento que se describe a continuación [3]. Se disolvió Pluronic 123 en una disolución 1,9 M de HCl a temperatura ambiente. A continuación, se calentó hasta una temperatura de 40ºC, se adicionó la fuente de sílice (TEOS) y se mantuvo en agitación durante 20 h. Posteriormente, se sometió a un proceso de envejecimiento a una temperatura de 100 ºC durante 24 horas a presión autógena. El producto resultante se filtró a vacío, se dejó secando a temperatura ambiente durante toda la noche y se calcinó a 550 ºC. Las fases metálicas de Ni, Co y Cu fueron incorporadas al soporte tipo SBA-15 mediante el método de impregnación a humedad incipiente. Los materiales obtenidos se secaron a 110 ºC y calcinados a 550 ºC durante 5 h. Todos los catalizadores fueron caracterizados mediante DRX, isotermas de adsorción-desorción de N_2, ICP, TPR y TEM.

Ensayos catalíticos. Los catalizadores fueron probados en la reacción de HDO de una mezcla de ésteres metílicos (70% de oleato de metilo) usando n-heptano como solvente. Estos ensayos se llevaron a cabo en un reactor tubular de lecho fijo y de flujo continuo, introduciendo 200 mg de catalizador diluido con SiC. La reacción tuvo lugar durante 6 h en las siguientes condiciones: 350 ºC, 30 bar y 20.4 h^{-1} (WHSV), previa activación del catalizador en presencia de H_2. Los productos líquidos y gaseosos fueron separados a la salida del reactor y analizados por cromatografía de gases.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis de los resultados de DRX confirma, en todos los casos, que tras la incorporación de la fase metálica al soporte silíceo, se mantiene la estructura mesoestructurada de simetría hexagonal. Asimismo, las micrografías de TEM muestran una disposición homogénea de las distintas fases activas tanto en la superficie externa como en el interior de los poros del material tipo SBA-15. En la Tabla 1 se recogen el contenido metálico incorporado en cada uno de los sistemas y las propiedades texturales que presentan. Se puede observar cómo la incorporación de las fases activas produce una disminución tanto de la superficie BET como el volumen y diámetro de poro, siendo este fenómeno más acusado en el caso del catalizador bimetálico.

Tabla 1. Contenido metálico y propiedades texturales.

Material	Metal (% p/p)	S_{BET} (m^2/g)	D_{poro} (Å)	V_{poro} (cm^3/g)
SBA-15	-	649	89	1,05
Ni/SBA-15	4,4	588	82	0,92
Co/SBA-15	5,5	558	81	0,88
Cu/SBA-15	4,9	572	84	0,93
NiCu/SBA-15	4,0/4,8	470	79	0,66

En la Figura 1 se presentan, a modo de ejemplo, los resultados catalíticos obtenidos para el sistema Ni/SBA-15 a 350 ºC y 30 bar de presión. En estas condiciones se consigue una conversión total de los ésteres por encima del 80% hacia parafinas en el rango del diésel (n-C17 principalmente). Además, al haber incorporado metales con diferente capacidad hidrogenante y de craqueo, se han observado importantes diferencias en las distribuciones de los productos durante el estudio catalítico.

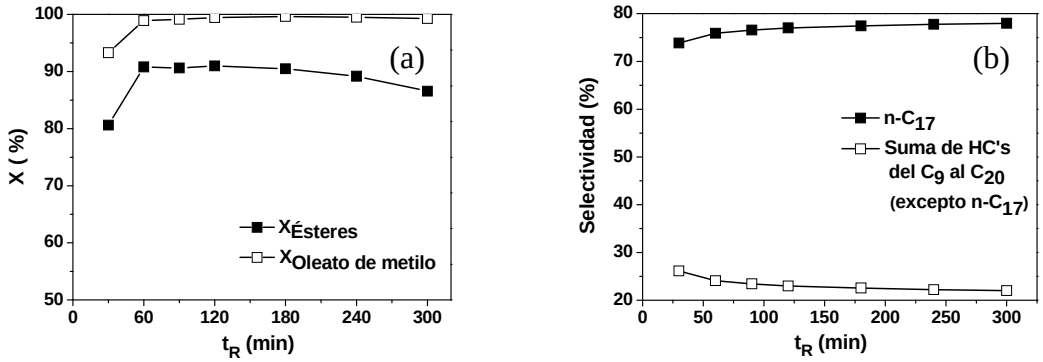


Figura 1. (a) Conversión total y del oleato de metilo (b) Selectividades a hidrocarburos.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por la Consejería de Educación de la Comunidad de Madrid a través del Proyecto Científico Común RESTOENE (Ref: P2009/ENE-1743).

BIBLIOGRAFÍA

[1] Directiva 2009/28/CE, *23 de abril de 2009*.
[2] B. Donnis, R. Gottschalck, P. Blom, K. Knudsen, *Top. Catal. 52 (2009) 229.*
[3] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrikson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science 279 (1998) 548*.

Nb_2O_5 SOPORTADO SOBRE MCM-41 PARA LA DESHIDRATACIÓN DE D-XILOSA A FURFURAL

C. García-Sancho[1], I. Sádaba[2], J. Santamaría-González[1], P. Maireles-Torres[1], M. López-Granados[2]

[1] *Dpto. Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC), Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus Teatinos s/n 29071Málaga*
[2] *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), C/Marie Curie 2, 28049 Madrid*
Email de contacto: cristinags@uma.es

INTRODUCCIÓN

Los carbohidratos representan cerca del 75% de la biomasa renovable y pueden transformarse en productos químicos orgánicos que reemplacen eventualmente los derivados de la petroquímica. Mediante la deshidratación de pentosas por catálisis ácida se obtiene furfural, que posee un enorme potencial como materia prima en diferentes campos de investigación, tales como el refino del petróleo, los plásticos o la industria farmaceútica y agroquímica. Para la conversión de pentosas a furfural se emplean ácidos minerales convencionales como catalizadores, tales como ácido sulfúrico o ácido fosfórico; sin embargo, estos ácidos a menudo conllevan serios problemas de corrosión, problemas de seguridad o dificultades para separar el catalizador del medio de reacción entre otros. Debido a esto, se pretende sustituir estos ácidos minerales por catalizadores ácidos sólidos. Recientemente se han realizado grandes progresos en la deshidratación de D-xilosa a furfural utilizando catalizadores sólidos como son las zeolitas H-mordenita [1] y H-ZSM-5 [2] o sílices mesoporosas funcionalizadas con ácido sulfónico [3]. En el presente trabajo, se presentan los resultados preliminares de la deshidratación de D-xilosa a furfural empleando como catalizador una sílice mesoporosa tipo MCM-41 con diferentes cantidades de Nb_2O_5 soportado. Este óxido posee propiedades ácidas [4] y además es muy insoluble en agua, lo que repercute muy positivamente en su sostenibilidad ambiental y en su capacidad de reutilización.

EXPERIMENTAL

Se ha preparado una familia de materiales mediante impregnación a humedad incipiente de una sílice mesoporosa tipo MCM-41. La impregnación se llevó a cabo utilizando una disolución acuosa de oxalato de niobio. Tras la impregnación, se secaron a 60 ºC y se calcinaron a 550 ºC durante 6 horas. Estos materiales se han denominado como MCM-Nb*x*, siendo *x* el porcentaje de Nb_2O_5 incorporado a cada uno.

La reacción tipo batch se llevó a cabo a presión, usando reactores de vidrio con tapón de rosca y agitación magnética. Para la reacción se introdujeron en el reactor 150 mg de D-xylosa (SigmaUltra, >99%), 50 mg de catalizador, agua desionizada (1.5 mL) y tolueno (3.5 mL, Sigma-Aldrich, >99.5%). La mezcla de reacción se calentó en un baño de aceite controlado térmicamente y se mantuvo bajo agitación (1000 rpm). Los productos en ambas fases se determinaron mediante HPLC con un detector de índice de refracción en modo isocrático, utilizando una columna de intercambio iónico para la fase acuosa y otra de fase reversa (C18) para la fase orgánica.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se ha realizado la caracterización de estos catalizadores y, en todos los casos, se trata de sólidos mesoporosos con superficies específicas superiores a 800 m^2 g^{-1}, y diámetros medios de poros entre 2-3 nm. Además, la acidez de estos materiales se incrementa al hacerlo el contenido en niobio, como lo reflejan los ensayos de DTP-NH_3.

Los datos de conversión y rendimiento a furfural obtenidos para los diferentes catalizadores se exponen en la *Figura 1*. A medida que se incrementa el contenido de Nb_2O_5 soportado aumenta la conversión y el rendimiento. Así, se alcanza un 75% y un 38 %, respectivamente, para el catalizador MCM-Nb16. Para este catalizador, se estudió el efecto de la adición de NaCl al medio de reacción, observándose (Figura 2) una ligera mejora en la conversión (del 75 al 85 %) y un considerable aumento del rendimiento (del 38 al 60 %)

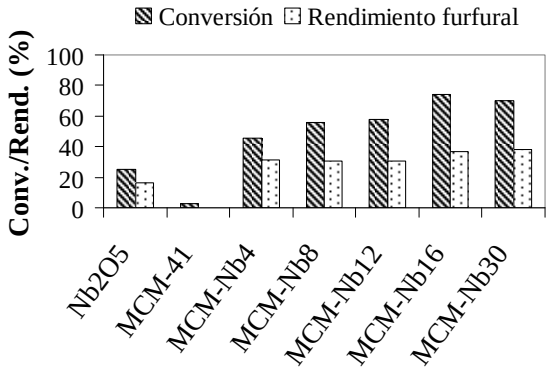


Figura 1. Evolución de la conversión de D-xilosa y el rendimiento a furfural con el contenido en Nb_2O_5 (170ºC y 180 min).

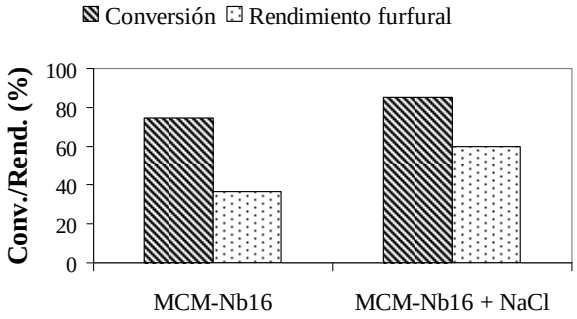


Figura 2. Efecto del NaCl en la conversión de D-xilosa y en el rendimiento a furfural (0.5 g.sal/g. dis. acuosa, 170ºC y 180 min).

Además, se determinó la cantidad de niobio presente en la fase acuosa tras la reacción, obteniéndose un valor de 2 ppm de Nb, lo que indica que la lixiviación de Nb es muy baja.

Se ha realizado además la reutilización del catalizador, observándose un ligero descenso en la conversión, por lo que se ha estudiado la regeneración de dicho material.

Los catalizadores frescos y usados fueron caracterizados mediante DRX, adsorción de N_2 a -196ºC, Espectroscopía FT-Raman, XPS y EGA-MS lo que ha permitido establecer relaciones estructura-actividad.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación (Proyecto ENE2009-12743-C04) y a la Junta de Andalucía (P09-FQM-5070) por la financiación.

BIBLIOGRAFÍA

[1] C. Moreau, R. Durand, D. Peyron, J. Duhamet, P. Rivalier, *Ind. Crop. Prod.* 7 (1998) 95-99.
[2] R. O'Neill, M. N. Ahmad, L. Vanoye, F. Aiouache, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 4300-4306.
[3] A. S. Dias. M. Pillinger, A. A. Valente, *J. Catal.* 229 (2005) 414-423.
[4] J. Datka, A. M. Turek, J. M. Jehng, I. E. Wachs, *J. Catal.* 135 (1992) 186-199.

CICLOPENTIL METIL ÉTER: UN DISOLVENTE SOSTENIBLE PARA MEJORAR EL RENDIMIENTO EN LA OBTENCIÓN DE FURFURAL DESDE XILOSA

M.J. Campos Molina[1], **M. Ojeda**[1], **R. Mariscal**[1], **M. López Granados**[1]

[1] *Grupo de Energía y Química Sostenible, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), C/Marie Curie 2,Campus de Cantoblanco, 28049 Madrid.*
@: mariajosecampos@icp.csic.es

INTRODUCCIÓN

El furfural se produce hoy día industrialmente a partir de las pentosas contenidas en la lignocelulosa procedente de residuos agrícolas mediante un mecanismo de ciclodeshidratación catalizado por ácidos. La D-xilosa es la pentosa más abundante en la mayoría de las materias primas [1]. El procedimiento industrial utiliza como catalizadores disoluciones acuosas de ácidos minerales como H_2SO_4, HCl, etc. Durante la reacción de ciclodeshidratación de xilosa, el furfural formado experimenta reacciones secundarias en el propio medio de reacción que disminuyen su rendimiento potencial. Se ha propuesto utilizar mezclas de agua y disolventes orgánicos como tolueno, dimetilsulfóxido o isobutilmetilcetona [2], con elevada afinidad por el furfural, de manera que cuando se forme éste en fase acuosa, se transfiera mayoritariamente a la fase orgánica donde no puede transformarse por no haber catalizador.

En esta comunicación presentamos los resultados obtenidos utilizando ciclopentil metil éter (CPME) como disolvente. EL CPME está considerado como un disolvente más sostenible desde el punto de vista medioambiental que los anteriormente citados [3]. También hemos explorado el efecto que tiene la adición de NaCl al medio de reaacción agua-CPME puesto que se sabe que los cloruros metálicos tienen un efecto muy positivo en la reacción. El ión Cl^- acelera la velocidad de conversión de xilosa favoreciendo la formación de un intermedio enediol que posteriormente deshidrata a furfural.

EXPERIMENTAL

La deshidratación de xilosa a furfural se llevó a cabo con mezclas agua-CPME (5 gramos de disolución total, 10% de xilosa en peso respecto a la fase acuosa, 1% en peso de ácido sulfúrico como catalizador) en un reactor de vidrio (Ace-Glass pressure reactor) de 15 mL de volumen. La temperatura fue de 160ºC y agitación constante de 700 rpm. El análisis de los productos se realizó en un equipo HPLC con una columna de intercambio iónico para la fase acuosa y otra de fase reversa (C18) para la orgánica.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 muestra que el CPME tiene un efecto positivo tanto sobre la conversión de la reacción como sobre la selectividad a furfural desde xilosa. El comportamiento de la conversión y el rendimiento es diferente ya que, mientras que la conversión a furfural no mejora de manera significativa para relaciones CPME/agua mayores de 0.67, el rendimiento y, por tanto, la selectividad a furfural sigue creciendo. Cuando hemos estudiado el efecto simultáneo de añadir CPME y sal (NaCl) (ver figura 2), hemos observado que se produce una mejora significativa tanto de la conversión como de la selectividad. En este caso la adición de sal por encima de 0.3 g de sal por gramo de disolución acuosa no conduce a mejora significativas. Una vez que se conoce que la cantidad óptima de NaCl es de 0.33 g por g de disolución acuosa se ha investigado tmabién la dependencia de la velocidad de la reacción con la cantidad de CPME añadido a estas disoluciones acuosas.

Por último se ha procedido a estudiar el efecto de la sal y/o del CPME sobre la Energía de Activación de la reacciones de conversión de xilosa y de formación de furfural para saber si la sal y el furfural modifican el mecanismo de la reacción.

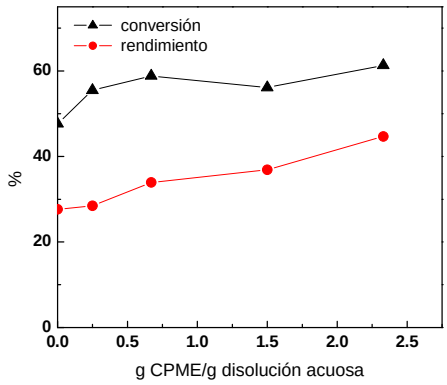


Figura 1.Conversión y rendimiento a furfural para diferentes cantidades de CPME (T=160ºC, treacción =120 min)

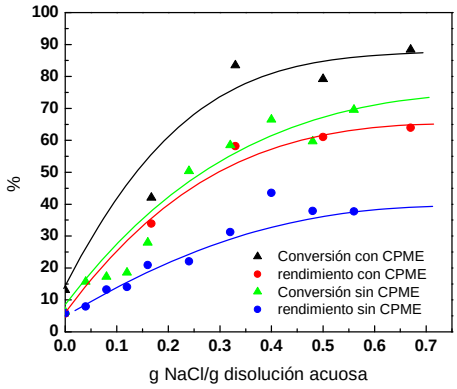


Figura 2. Efecto de la adición simultánea de CPME (0.67g/g de agua) y diferentes cantidades de NaCl sobre la conversión y el rendimiento (T=160ºC, treacción=20min)

BIBLIOGRAFÍA

[1] J. Zhang, J. Zhuang, L. Lin, S. Liu, and Z. Zhang, Biomass and Bioenergy.

[2] A.S. Dias, M. Pillinger, and A.A. Valente, Journal of Catalysis 229 (2005) 414-423.

[3] K. Watanabe, N. Yamagiwa, and Y. Torisawa, Organic Process Research and Development 11 (2007) 251-258.

PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE SISTEMAS ACOPLADOS CATÁLISIS-ELECTROQUÍMICA

A. de Lucas-Consuegra , A. Caravaca , J. González-Cobos, C. Molina-Mora, F. Dorado, J.L. Valverde

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Castilla-La Mancha, Campus Universitario s/n, 13005 Ciudad Real, España.
E-mail: Antonio.Lconsuegra@uclm.es

INTRODUCCIÓN

En la actualidad el hidrógeno se plantea como una de las alternativas más adecuadas para la producción de energía eléctrica de forma eficiente y limpia mediante la utilización de celdas de combustible. Principalmente, existen dos tipos de procesos para la producción de hidrógeno [1]: métodos catalíticos de conversión de hidrocarburos, por ejemplo, mediante reacciones de reformado y oxidación parcial y métodos electroquímicos, por ejemplo, mediante electrólisis de vapor de agua.

El presente trabajo pretende combinar de forma novedosa la utilización de ambas tecnologías mediante el uso de reactores electrolíticos de cámara sencilla en los que el proceso catalítico de reformado o de gas de agua puede ser mejorado por vía electroquímica mediante: la generación de promotores electroquímicos (efecto NEMCA) o mediante un proceso electrocatalítico adicional y simultáneo (electrólisis de vapor de agua).

MATERIALES Y PROCEDIMIENTO

Los catalizadores electroquímicos empleados en este estudio están basados en una película activa de catalizador, que simultáneamente actúa como electrodo de trabajo (W), bien de Pt o Ni depositados sobre un electrolito sólido, esto es un conductor iónico (Óxido de Ytrio estabilizado con Óxido de Zirconio o bien K-βAl_2O_3). Al otro lado del sólido conductor se deposita un contraelectrodo de Au (C). Los experimentos de reacción se llevaron a cabo introduciendo una mezcla de hidrocarburo/agua, estudiándose principalmente dos tipos de procesos: reformado autotérmico de metano ($CH_4/H_2O/O_2$: 1%/1.5%/0.2 %) o reacción de gas de agua (CO/H_2O:1 %/5 %). En todos los casos se empleó un caudal total de 10 L/h empleando un reactor electrolítico de cámara sencilla como el descrito en estudios anteriores [2].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A modo de ejemplo en la Figura 1 se muestra alguno de los resultados obtenidos empleando Pt/YSZ/Au como catalizador electroquímico en condiciones de reformado autotérmico de metano (ATR), condiciones de oxidación parcial (POX) y de electrólisis de vapor de agua (SE). Puede así observase como mediante la aplicación de intensidades negativas al sistema y bajo condiciones de reformado autotérmico, la velocidad de producción de H_2 puede ser profundamente incrementada con respecto a los valores de circuito abierto (OCV). Este incremento es mucho mayor que el obtenido en condiciones de oxidación parcial de metano y de electrólisis de agua lo que permite

producir H_2 con una mayor eficiencia debido al acoplamiento del efecto NEMCA en el proceso de reformado autotérmico.

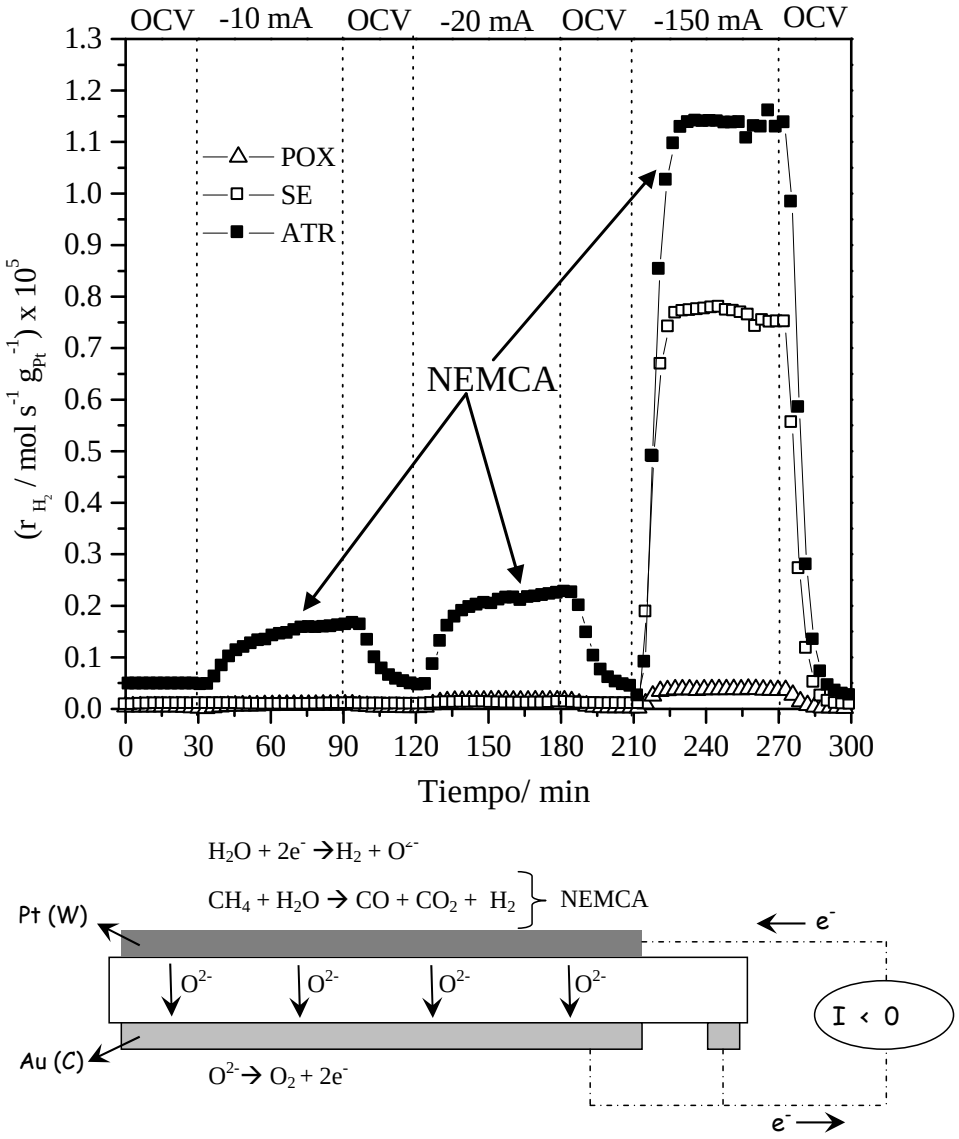


Figura 1. Experimento de producción de H_2 mediante configuración acoplada catálisis-electroquímica bajo diferentes condiciones de reacción a 600 ºC.

De este modo en las condiciones de reacción ensayadas, la aplicación de polarizaciones negativas sobre la película catalítica de Pt permite modificar su función trabajo y con ello sus propiedades catalíticas activándose por vía electroquímica el proceso de reformado de metano [3]. Adicionalmente al proceso catalítico (activado por vía electroquímica), se puede producir gran cantidad de H_2 mediante la eléctrólisis simultánea del vapor de agua en la película catalítica-electrodo de Pt.

BIBLIOGRAFÍA

[1] J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang, Catal. Today 139 (2009) 244-260
[2] A. de Lucas-Consuegra, A. Caravaca, P.J. Martínez, J.L. Endrino, F. Dorado, J.L. Valverde. J. Catal 274 (2010) 251-258
[3] C.G. Vayenas, S. Brosda, C. Pliangos, J. Catal. 203 (2001) 329-350

ELECTROCATALIZADORES ANÓDICOS Pt-MoC PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE PEM: ESTUDIO PRELIMINAR DEL COMPORTAMIENTO ELECTROCATALÍTICO EN OXIDACION DE CO Y MeOH

R. Guil-López [1], **O. Guillén-Villarejo** [2], **E. Nieto** [1], **J.L. Rodríguez** [2], **E. Pastor** [2], **J.L.G. Fierro** [1]

[1] *Grupo de Energía y Química Sostenibles (EQS), Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/ Marie Curie 2, Cantoblanco, 28049-Madrid (Spain)*
[2] *Departamento de Química Física, Universidad de La Laguna, C/ Astrofísico Francisco Sánchez, 38071-La Laguna, Tenerife (Spain)*
E-mail de contacto: rut.guil@icp.csic.es

INTRODUCCIÓN

En la actualidad se están estudiando varias opciones para aumentar la eficiencia energética y reducir las emisiones de dióxido de carbono en los procesos de combustión de combustibles fósiles. De entre todas las alternativas, las celdas combustible de membrana polimérica (PEMFC) son una opción atractiva para aplicaciones móviles dada su versatilidad y las condiciones de operación suaves bajo las que operan. Sin embargo, no se implantarán industrialmente hasta que no se resuelvan algunos problemas que presentan. Uno de ellos es el elevado coste de los electrocatalizadores de PEMFC, basados en Pt, que sufre envenenamiento por quimisorción de CO. La adición de Ru disminuye el envenenamiento pero reduce poco el coste del electrocatalizador. Una alternativa es usar materiales que simulen el comportamiento catalítico del Pt y Ru con menor coste: los carburos de W o Mo (WC o MoC, respectivamente) [1], que son capaces de electrooxidar CO y MeOH, aunque con bajos rendimientos [2].

El presente trabajo se planteó con un doble objetivo: (i), desarrollo de electrocatalizadores binarios Pt-MoC para el ánodo de celdas PEM, en los que se explota el potencial del carburo de molibdeno para la oxidación de CO y MeOH de forma que pueda utilizarse conjuntamente con el Pt (como cocatalizador); y (ii), estudio del comportamiento catalítico en la electrooxidación de CO adsorbido y MeOH.

EXPERIMENTAL

Se prepararon tres electrococatalizadores Pt-MoC en cuatro etapas: (a), impregnación de Mo (50%wt/wt) en C (*Vulcan*), (b), carburización termorreductora de Mo/C, usando H_2 como agente reductor y el soporte como fuente de C, (c), pasivación con O_2 del MoC, y (d), impregnación y reducción de Pt (20%wt/wt) sobre el material MoC/C.

La electrooxidación de CO adsorbido (CO_{ads}) o MeOH se estudió mediante Voltamperometría Cíclica (VC) y Cronoamperometría (en disolución 0,5 M de H_2SO_4).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las modificaciones en el proceso de carburización permitieron obtener tres sistemas de naturaleza química muy diferente: PtMo1, con una única fase cristalina (MoO_2); $PtMo_2$ con varias fases (MoO_2, Mo^0 y Mo_2C); y PtMo3, con una única fase de Mo_2C.

La Fig. 1a muestra las VCs de la electrooxidación de CO adsorbido en los sistemas estudiados. Se observa que el potencial "*onset*" (potencial umbral de actividad catalítica) se desplaza negativamente 0,12 V, lo que refleja una mejora de la tolerancia del Pt a la presencia de CO, por la incorporación de las fases de Mo. La influencia de la naturaleza de la fase de Mo parece que es menor. Al analizar el comportamiento catalítico de estos catalizadores en la oxidación de MeOH (Fig. 1b) se observa que los mejores resultados se obtienen con catalizadores PtMox (x=1,2,3), siendo el más electroactivo (con menor potencial "*onset*" y mayor densidad de corriente producida) el electrocatalizador que presenta una única fase de Mo_2C (PtMo3).

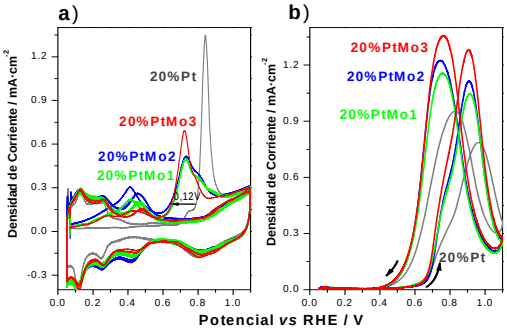


Figura 1. Densidad de corriente producida con los electrocatalizadores estudiados por VC en la electrooxidación de: (a), CO adsorbido; y (b), metanol (MeOH).

Al llevar a cabo la electrooxidación de MeOH en condiciones más reales de operación de una PEMFC (a 70 ºC) con la técnica de Voltamperometría Cíclica (Fig. 2a) y de Cronoamperometría (Fig. 2b), esta última a un potencial próximo al de operación, se observan diferentes comportamientos catalíticos en función de las fases de Mo presentes en el electrocatalizador.

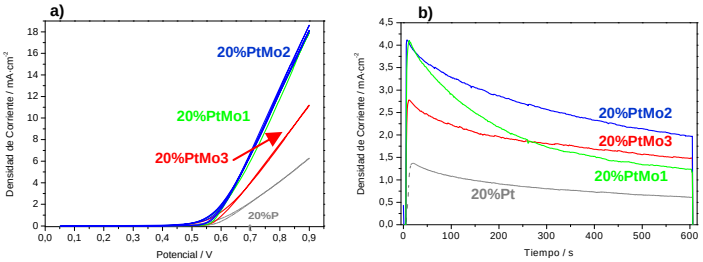


Figura 2. Densidad de corriente producida en la electrooxidación de metanol seguida mediante: (a), Voltamperometría Cíclica; y (b), Cronoamperometría (0,65V).

Inicialmente, parece que el electrocatalizador menos electroactivo de la serie con Mo es PtMo3 (Fig. 2a). Sin embargo, al estudiar su estabilidad (Cronoamperometría Fig. 2b) se observa que los catalizadores con fase carburo (PtMo3 y PtMo2) son los más estables, en concreto, el más estable es PtMo3 (con fase única Mo_2C).

En resumen, estos estudios permiten afirmar que la presencia de Mo, como óxidos o carburos, mejora el comportamiento del catalizador de Pt, obteniendo mejores prestaciones para la oxidación de MeOH con el que presenta la fase Mo_2C (PtMo3).

BIBLIOGRAFÍA

[1] R.B. Levy, M. Boudart, *Science* 181 (1973) 547.
[2] R. Guil-López, M.V. Martínez-Huerta, O. Guillén-Villafuerte, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, E. Pastor, *Int. J. Hydrogen Energ.* 35 (2010) 7881.

CATALIZADORES DE Pt-Ru SOPORTADOS SOBRE NANOESPIRALES DE CARBONO COMO ELECTROCATALIZADORES PARA PEMFC

V. Celorrio*, L. Calvillo, R. Moliner, M.J. Lázaro

Instituto de Carboquímica (CSIC), Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, España
**vcelorrio@icb.csic.es*

INTRODUCCIÓN

En las pilas de combustible tipo PEM tienen lugar dos reacciones electroquímicas principalmente, la oxidación del hidrógeno en el ánodo, y la reducción del oxígeno en el cátodo. Para favorecer estas reacciones electroquímicas a baja temperatura es necesario el empleo de catalizadores. El catalizador más empleado, tanto en el ánodo como en el cátodo, es el Pt o una aleación del mismo con otros metales (Ru, Co, Sn), soportado sobre materiales carbonosos. Teniendo en cuenta que el Pt es un metal muy escaso y de muy alto precio, su empleo masivo en pilas de combustible constituye un gran problema, que condiciona el desarrollo de estos sistemas. Es por ello que una de las estrategias para reducir la cantidad de Pt en los electrodos de las pilas de combustible y aumentar su eficiencia es utilizar catalizadores bimetálicos [1].

En este trabajo, se estudian catalizadores de Pt-Ru soportados sobre nanoespirales de carbono. Las nanoespirales se proponen como nuevo soporte electrocatalítico para mejorar el comportamiento de los electrocatalizadores, ya que presentan una estructura mesoporosa adecuada y elevada conductividad eléctrica.

EXPERIMENTAL

La síntesis de las nanoespirales de carbono (CNC) se llevó a cabo siguiendo el método descrito en [2]. Para ello se usó una mezcla de resorcinol-formaldehído como precursor de carbono, a la que se añadieron sales de níquel y cobalto, que actúan como catalizadores de la grafitización del material carbonoso, y sílica gel para evitar la aglomeración de las partículas de catalizador.

Con el fin de estudiar el efecto del método de preparación de los catalizadores sobre las propiedades de los mismos, se prepararon catalizadores de Pt-Ru soportados sobre nanoespirales de carbono mediante distintos métodos. Las nanopartículas metálicas se depositaron sobre las CNC siguiendo los métodos de impregnación y posterior reducción con metanol (MM), borohidruro de sodio (BM) o etilenglicol (EG).

Los catalizadores preparados se analizaron mediante distintas técnicas analíticas, como difracción de rayos X (XRD) para estudiar sus propiedades fisicoquímicas. Además, sus propiedades electroquímicas se analizaron mediante oxidación de CO y metanol. Por otro lado, los resultados obtenidos se han comparado con los catalizadores comerciales Pt/C y Pt-Ru/C de E-TEK.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Respecto a la oxidación de CO, se observa en todos los casos un desplazamiento del potencial de pico hacia valores más negativos, tanto respecto al catalizador de Pt/C de E-TEK como al de Pt-Ru/C. El pico de oxidación de CO en estos catalizadores soportados sobre CNC se obtiene alrededor de 0.50 V. El efecto del rutenio ha sido ampliamente descrito en la bibliografía y se explica en base al mecanismo bifuncional en el que el Ru aporta los radicales OH necesarios para la oxidación del CO a potenciales más negativos que el Pt.

Al registrar las curvas cronoamperométricas al potencial aproximado de trabajo de una DMFC (0.60 V), se observó que los catalizadores de Pt-Ru presentan densidades de corriente más elevadas que las obtenidas con el catalizador de Pt, indicativo de que la presencia del rutenio facilita el proceso de oxidación del CO y, por tanto, estos catalizadores son más eficientes que los de platino.

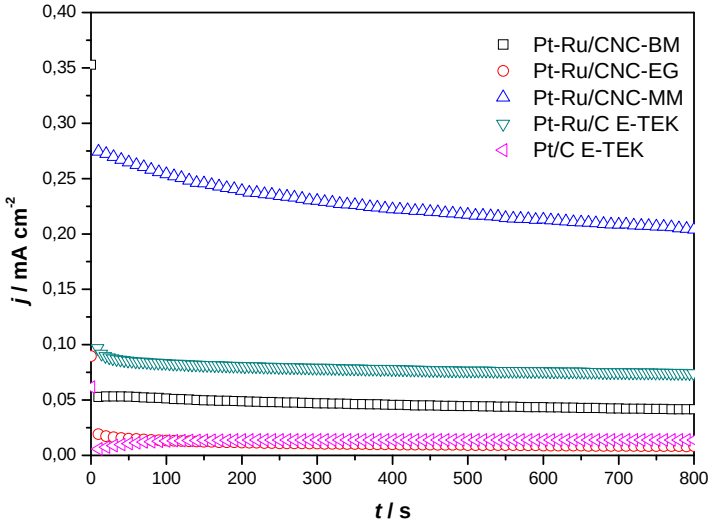


Figura 1. Voltamperometría cíclica en CH_3OH 2 M + H_2SO_4 0.5 M de los catalizadores. E_{ad} = 0.20 V; υ = 20 mV s^{-1}; T = 25 ºC.

Además, los resultados demostraron que la aplicación de nuevos materiales de carbono como soporte puede mejorar el comportamiento de los electrocatalizadores en la celda de combustible, y que el método de síntesis de los catalizadores tiene un efecto importante en el comportamiento de los mismos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación del MICINN a través del proyecto MAT2008-06631-C03-01. V. Celorrio agradece al Consejo Superior de Investigaciones Científicas por su beca JAE.

BIBLIOGRAFÍA

[1] J.R.C. Salgado, F. Alcaide, G. Álvarez, L. Calvillo, M.J. Lázaro, E. Pastor, J. Power Sources 195 (2010) 4022.
[2] V. Celorrio, L. Calvillo, M.V. Martínez-Huerta, R. Moliner, M.J. Lázaro, Energy Fuels 24 (2010) 3361.

DETERMINACIÓN DE LA EFICIENCIA DE CONVERSION A CO_2 SOBRE CATALIZADORES MESOPOROSOS DE Pt MODIFICADOS CON Sn

J. Florez-Montaño[1], G. García[1], G. A. Planes[2], J. L. Rodríguez [1], E. Pastor[1]

[1] *Departamento de Química Física, Facultad de Química. Universidad de La Laguna. Astrofísico F. Sánchez s/n, 38071 La Laguna, Tenerife, España.*
[2] *Departamento de Química, Universidad Nacional de Río Cuarto, Agencia Postal 3, 5800 Río Cuarto, Argentina*
Email de contacto: epastor@ull.es

INTRODUCCIÓN

Los catalizadores mesoporosos (MP) incrementan de manera considerable el área superficial efectiva de un material electródico. Por ello, las reacciones electroquímicas de interés en las celdas de combustibles, como la oxidación de metanol, mejoran al reaccionar sobre superficies con esta topología. Estos catalizadores mesoporosos pueden obtenerse por medio de la reducción electroquímica de una sal metálica sobre un molde determinado [1-2] y han despertado un gran interés porque permiten preparar *in-situ* electrodos para microceldas de combustible. En trabajos previos hemos mostrado que los catalizadores meosporosos de Pt y Pt-Ru preparados por deposición electroquímica presentan una mejora en la actividad catalítica para la oxidación de metanol sinos centramos en las densidades de corriente obtenidas [3].

En el presente trabajo se ha llevado a cabo la síntesis de catalizadores MPPt modificados con adátomos de Sn para estudiar la oxidación de CO, metanol, etanol y ácido fórmico. El estudio de la eficiencia a CO_2 durante la oxidación del alcohol o el ácido fórmico se realizará aplicando la técnica de espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS), que nos permite detectar e identificar los intermedios y productos volátiles y gaseosos producidos en un proceso electroquímico, así como seguir el consumo de la especie electroactiva.

EXPERIMENTAL

Se utilizó una celda electroquímica termostatada que permite el intercambio de disolución manteniendo el electrodo de trabajo a un potencial determinado. La celda contiene una barra de grafito como contraelectrodo y un electrodo de hidrógeno como referencia. Los electrodos MPPt fueron obtenidos por reducción electroquímica a una temperatura de 60 ºC del precursor metálico (H_2PtCl_6) sobre un electrodo de Au pulido a espejo, por medio de un salto de potencial en presencia de un cristal líquido (Brij 56). La modificación del MPPt con adátomos de Sn se llevo a cabo por deposición espontánea a partir de una disolución de $SnSO_4$. Además, se aplicó la técnica de DEMS acoplada a un sistema de flujo, para la detección de los productos e intermediarios gaseosos o volátiles generados en los procesos de electrooxidación de CO, metanol, etanol y ácido fórmico sobre estos materiales. Con el fin de evaluar y comparar los electrodos mesoporosos sintetizados, se realizaron los mismos estudios con un catalizador comercial de PtSn (3:1) de la firma E-TEK soportado sobre Vulcan XC-72R.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La electrooxidación del metanol se estudió en los diferentes catalizadores a dos temperaturas (25 y 60 ºC). Las curvas obtenidas con los materiales MP son similares a las registradas por los catalizadores comerciales, confirmando una buena actividad de los electrodos sintetizados. Se estableció la tolerancia al CO así como el área electroactiva de cada material. A partir de los resultados de DEMS se pudo establecer que, para los electrodos MPPt y MPPt/Sn, la eficiencia en CO2 es mayor que la obtenida con el catalizador comercial de PtSn/C E-TEK.

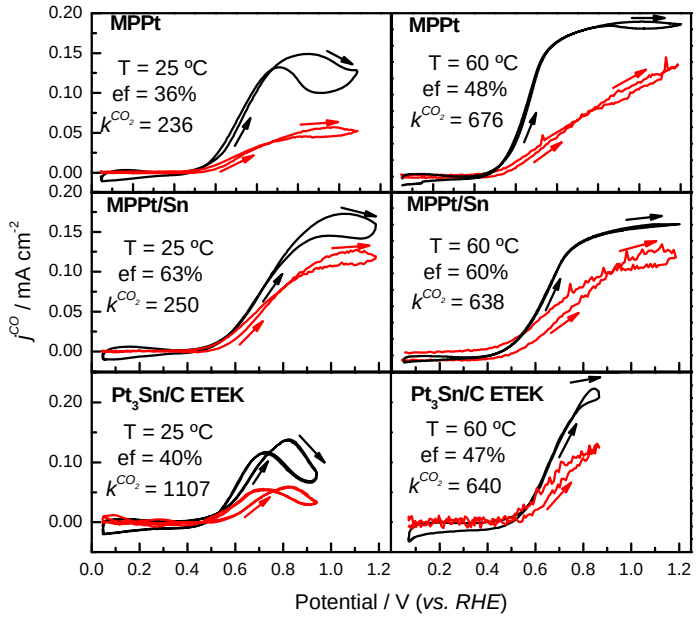


Figura 1. Electrooxidación del metanol sobre catalizadores MPPt y MPPt/Sn en CH_3OH 1M / H_2SO_4 1M. v = 0.02 V s^{-1}; T = 25 y 60 ºC. (Rojo) corriente faradaica asociada a la producción de CO_2.

Se han realizado estudios similares con etanol y ácido fórmico, estableciendo en todos los casos su eficiencia a CO_2 y comparando los resultados con los mostrados para el catalizador comercial.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al MICINN y al Gobierno de Canarias por la financiación de las investigaciones (Project MAT2008-06631-C03-02 y PI2007/023, respectivamente). Jonathan Florez agradece a ACIISI (Gobierno de Canarias) por la beca doctoral.

BIBLIOGRAFIA

[1] G. S. Attard, C. G. Goltner, J. M. Corker, S. Henke and R. H. Templer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 36 (1997) 1315.

[2] Y. Yamauchi, H. Kitoh, T. Momma, T. Osaka and K. Kuroda, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 7 (2006) 438

[3] G.García, J. Florez-Montaño, A. Hernandez-Creus, E. Pastor, G.A. Planes. J. Power source 196 (2010) 2979.

CATALIZADORES DE CuO SOPORTADOS SOBRE CeO_2 DOPADO PARA LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN SELECTIVA DE CO

E.O. Jardim, S. Rico-Francés, J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano y F. Rodríguez-Reinoso

Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante,
AP. 99 E-03080, Alicante (España).
erika.jardim@ua.es

INTRODUCCIÓN

Una de las tecnologías más prometedoras que existe actualmente para sustituir la escasez de combustibles fósiles consiste en las pilas de combustible basadas en el hidrógeno [1]. Entre ellas destacan las de membrana de intercambio de protones (PEMFC). Durante el proceso de obtención de hidrógeno a partir del reformado con vapor de agua se generan importantes cantidades de monóxido de carbono (CO). Este CO debe ser eliminado de forma selectiva dado su carácter de veneno sobre el electrodo de platino utilizado en estas pilas. Para reducir el contenido de CO hasta valores tolerables (5-10 ppm) una alternativa existente es el proceso de oxidación selectiva de CO (PROX) [2], en presencia de un exceso de hidrógeno. Distintos soportes han sido estudiados para PROX, destacando los óxidos parcialmente reducibles, como por ejemplo el CeO_2, debido a su elevada capacidad de almacenamiento de oxígeno [3]. En este trabajo se estudiará el comportamiento de catalizadores CuO/CeO_2 modificados con Y_2O_3 y Nb_2O_5 en la oxidación de CO.

EXPERIMENTAL

En este trabajo se prepararon una serie de catalizadores de $Ce_xM_{x-1}O$, siendo M = Nb e Y; y x = 1 y 0.7. Los soportes fueron obtenidos por el método de precipitación con urea a 363 K durante 11 h, seguido de lavado y calcinación a 723 K durante 4 h. Los catalizadores fueron preparados por el método de impregnación a volumen exacto utilizando soluciones acuosas de $Cu(NO_3)_2$, para obtener catalizadores con 10 % en peso de CuO. Tras la impregnación, los catalizadores fueron secados y calcinados a 723 K durante 4 h. Los materiales obtenidos fueron caracterizados mediante diferentes técnicas, tales como adsorción-desorción de N_2 a 77 K, DRX, FRX, ICP-OES, Raman, MET, RTP-H_2 y quimisorción de N_2O. Los ensayos catalíticos de PROX fueron realizados utilizando una mezcla de reacción 20% de H_2, 2% de CO, 2% de O_2 y He como balance con un flujo total de 50 $ml.min^{-1}$. La temperatura de reacción utilizada varió desde 313 K hasta 473 K. Los productos de reacción fueron analizados mediante CG utilizando TCD como detector.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El área superficial de los soportes fue determinada por aplicación de la ecuación BET a los datos de adsorción de N_2 a 77 K. Los valores de área obtenidos fueron 108, 114 y 89 m^2/g para CeO_2, $Ce_{0.7}Nb_{0.3}O$ y $Ce_{0.7}Y_{0.3}O$, respectivamente. El perfil de DRX de los soportes muestra la presencia de seis bandas principales asociadas a los planos de difracción del CeO_2 (111), (200), (220), (311), (222) y (400), correspondientes a la fase fluorita del CeO_2. Sin embargo, se observa una pérdida de cristalinidad y del tamaño de partícula de CeO_2 tras la adición del dopante, siendo el tamaño de cristal estimado de 17 nm para el CeO_2 y 8 nm para los soportes dopados con Nb e Y. Es interesante mencionar que los resultados de Raman sugieren la presencia de una nueva fase, más evidente en el caso del $Ce_{0.7}Nb_{0.3}O$, posiblemente debida a la formación de un óxido mixto.

Los resultados de conversión de CO y selectividad a CO_2 para estos catalizadores se muestran en la Figura 1. Como se puede apreciar, la adición de Nb a catalizadores de CuO/CeO_2 presenta una buena actividad catalítica, con valores próximos a los obtenidos con el catalizador no dopado, con aproximadamente 100 % de conversión, y 96% selectividad a CO_2, a 140ºC. Es interesante observar una mejora de la selectividad a CO_2 principalmente a bajas temperaturas en el caso del catalizador dopado con Nb. Por el contrario, la adición del Y resulta poco eficiente para el proceso PROX, con valores muy inferiores de conversión. El diferente comportamiento obtenido para los catalizadores estudiados en este trabajo puede estar relacionado con la formación de nuevas fases, alguna de las cuales resulta poco activa en el proceso PROX. A pesar de estas diferencias, resulta significativo destacar las ventajes del catalizador dopado con Nb, tanto en términos económicos como en términos de actividad y selectividad.

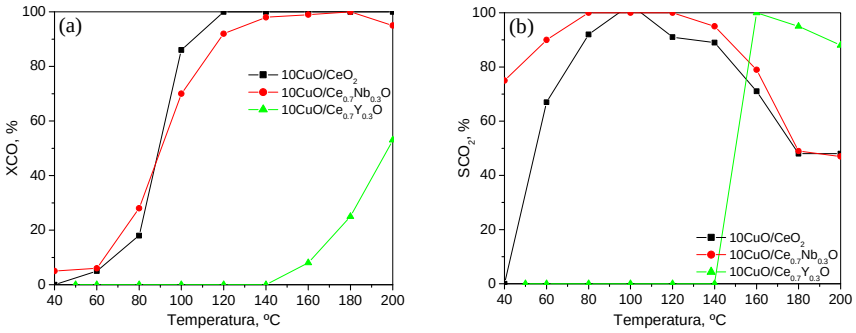


Figura 1. Conversión de CO (a) y selectividad a CO_2 (b) para catalizadores de 10%CuO/CeO_2, 10%CuO/$Ce_{0.7}Nb_{0.3}O$ y 10%CuO/$Ce_{0.7}Y_{0.3}O$.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación obtenida de la GV por la beca Santiago de Grisolia, 09/2008 y el proyecto PROMETEO/2009/002.

BIBLIOGRAFÍA

[1] R.M. Navarro, M.A. Peña, J. L.G Fierro, *Chem. Rev.* 107 (2007) 3952-3991.
[2] E. Simsek, S. Ozkara, A.E. Aksoylu, Z.I. Önsan, *Appl. Cat. A: Ge* 316 (2007) 169-174.
[3] A. Chu, J. Cook, R.J.R. Heesom, J.L. Hutchison, M.L.H. Green, J. Sloan, *Chem. Mater.* 8 (1996) 2751-2754.

Reactor de microcanales para la reacción de oxidación preferencial de CO en presencia de H_2 (PROX)

O.H. Laguna [1]*, S. Oraá[1], F.J. Echave[3], G. Arzamendi[2], M.A. Centeno[1], L.M. Gandía[2], M. Montes[3], J.A. Odriozola[1]

[1] *Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (Centro Mixto Universidad de Sevilla-CSIC) Avenida Américo Vespucio 49, 41092 Sevilla, España*
[2] *Departamento de Química Aplicada, Edificio de los Acebos, Universidad Pública de Navarra, Campus de Arrosadía s/n, E-31006, Pamplona, España*
[3] *Departamento de Química Aplicada, Facultad de Ciencias Químicas de San Sebastián, Universidad del País Vasco, Pº Manuel de Lardizábal 3, E20018, San Sebastián, España*
**Email de contacto: oscarh@icmse.csic.es*

INTRODUCCIÓN

Una de las tecnologías más prometedoras hoy por hoy en el campo de la intensificación de procesos químicos y energéticos es la basada en la utilización de reactores de microcanales [1]. Esta tecnología que internacionalmente puede considerarse como emergente, a nivel nacional ya muestra sus primeros resultados en recientes publicaciones [1]. Desde el punto de vista de la Ingeniería Química el uso de reactores de microcanales da lugar a un aumento en los coeficientes de transferencia de materia y energía, un incremento de la relación superficie/volumen y también el incremento de las velocidades espaciales a las que se puede operar, respecto a reactores convencionales.

En este trabajo se presenta un estudio del comportamiento catalítico de un microrreactor (con un catalizador CuO_x-CeO_2 depositado en las paredes de los canales) durante la reacción de oxidación preferencial de CO en presencia de H_2 (PROX). Dicha reacción tiene interés como etapa final del proceso de purificación del hidrógeno producido por reformado de hidrocarburos para disminuir los contenidos de CO presentes en estas corrientes por debajo de las 20 ppm y evitar así el envenenamiento del electrocatalizador de Pt de las celdas de combustible PEMFC de baja temperatura [2]. En esta comunicación se comparan las prestaciones catalíticas del microrreactor con las del catalizador en polvo, considerando el efecto de la presencia de CO_2 y H_2O para tener en cuenta las condiciones reales de salida de las unidades de *water gas shift* (WGS) [3].

EXPERIMENTAL

La síntesis del catalizador CuO_x-CeO_2 en polvo por coprecipitación en medio básico de los nitratos de Cu^{2+} y Ce^{3+}, la fabricación y ensamblaje del microrreactor y las condiciones para conseguir el depósito de 300 mg del sólido en las paredes de los canales de dicho dispositivo, han sido descritos en [1].

Previamente a la evaluación catalítica, el microrreactor se activó en un flujo de 30 mL/min de aire sintético durante 2 h a 300 ºC. La mezcla de reacción está compuesta por 1% de CO, 2% de O_2, 70% H_2 y N_2 como balance, para alcanzar un flujo total de 300 mL/min. Para el estudio de la influencia del CO_2 se emplearon contenidos variables de éste (2, 5 y 10 %). Igualmente, se analizó el efecto de la presencia en la alimentación de un 10% de H_2O junto al CO_2.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El microrreactor (figura 1) proporciona una conversión de CO ligeramente menor que la del catalizador en polvo a igual tiempo espacial, aunque en ambos casos se observa un aumento de la conversión con la temperatura. Por el contrario, la selectividad disminuye conforme aumenta la temperatura, lo que concuerda con el hecho de que la oxidación de CO está más favorecida a baja temperatura que la oxidación de H_2 conforme al modelo cinético de la reacción de PROX sobre el catalizador considerado [3].

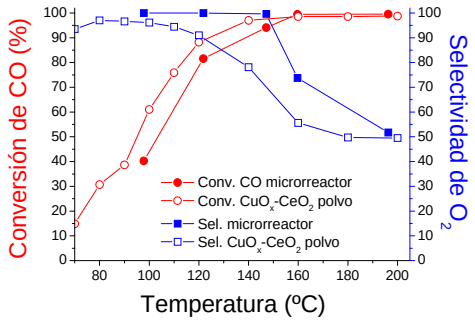


Figura 1. Comparación de la actividad catalítica (CuO_x-CeO_2 polvo vs. microrreactor)

La mayor selectividad que presenta el microrreactor a temperaturas por encima de 120 ºC (figura 1) puede estar asociada a cambios en la dinámica de adsorción de las especies reactivas que inhiben el consumo de H_2.

A medida que aumenta la proporción de CO_2 en la mezcla reactiva (figura 2) el mínimo de emisión de CO sin reaccionar aumenta y se desplaza a mayores temperaturas.

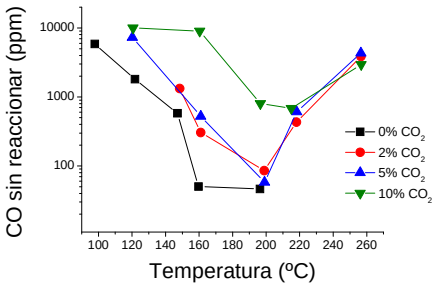


Figura 2. Efecto del CO_2 en la conversión de CO (Microrreactor)

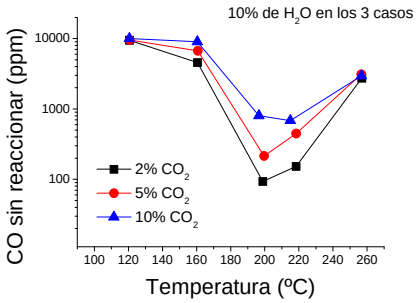


Figura 3. Efecto del CO_2 en la conversión de CO en presencia de H_2O (Microrreactor)

El aumento del CO_2 en presencia de un 10% de H_2O (Figura 3) no genera un cambio significativo de la temperatura del mínimo de emisión de CO, pero la conversión de CO a temperaturas bajas es menor.

AGRADECIMIENTOS

Ministerio de Ciencia e Innovación (ENE2009-14522-C05-01) y la cofinanciación a través de fondos FEDER de la Unión Europea y la Junta de Andalucía. O.H. Laguna agradece al mismo Ministerio por la beca FPI (BES-2007-14409).

BIBLIOGRAFÍA

[1] S. Cruz, O. Sanz, R. Poyato, O.H. Laguna, F.J. Echave, L.C. Almeida, M.A. Centeno, G. Arzamendi, L.M. Gandia, E.F. Souza-Aguiar, M. Montes, J.A. Odriozola, Chemical Engineering Journal (2010) doi:10.1016/j.cej.2010.1008.1088

[2] N. Bion, F. Epron, M. Moreno, F. Mariño, D. Duprez, Topics in Catalysis 51 (2008) 76-88.

[3] G. Arzamendi, I. Uriz, P.M. Diéguez, O.H. Laguna, W.Y. Hernández, A. Álvarez, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, M. Montes, L.M. Gandía, Chemical Engineering Journal (2010) doi:10.1016/j.cej.2010.1008.1083.

CATALIZADORES DE Au SOPORTADO EN CeO_2-Al_2O_3 DOPADO CON ZnO PARA LA OXIDACIÓN TOTAL Y PREFERENCIAL DE CO

T.R.Reina, S.Ivanova, A.Corrales, M.A Centeno, J.A Odriozola.

Departamento de Química Inorgánica e Instituto de Ciencias de Materiales de Sevilla Centro mixto Universidad de Sevilla-CSIC, Avda. Américo Vespucio 49, 41092 Sevilla.

INTRODUCCIÓN

El modelo energético actual basado principalmente en el uso de combustibles fósiles no es sostenible. Debido a ello es necesaria la búsqueda de un nuevo modelo energético. Entre las alternativas viables, el uso del hidrógeno como vector energético que alimente a una pila de combustible de membrana de polielectrolito (PEM) representa una de las opciones más promisorias. El principal problema es que el hidrógeno que se obtiene por reformado de hidrocarburos viene acompañado de óxidos de carbono. El monóxido de carbono envenena el ánodo de platino de la pila de combustible. Por tanto, resulta imprescindible reducir la cantidad de CO de la corriente de entrada a la pila, a niveles muy bajos (típicamente inferiores a 20 ppm). Por todo ello, las reacciones de eliminación de CO tales como la reacción de desplazamiento del gas del agua (WGS) y la oxidación preferencial de CO en presencia de hidrógeno (PROX) son esenciales para el desarrollo de la tecnología energética basada en el hidrógeno [1].

En este contexto la búsqueda de catalizadores de oxidación de CO que ofrezcan buenos resultados representa uno de los puntos claves en la problemática del hidrógeno.

En esta comunicación se aborda el estudio comparativo de sistemas de oro soportados en un óxido mixto CeO_2-Al_2O_3 comercial de alta superficie dopados con ZnO, con objeto de modificar las propiedades electrónicas del soporte original mejorando su actividad y estabilidad en reacciones de eliminación de CO [2]. De manera paralela se estudiará el efecto de invertir el orden de deposición del oro y del óxido dopante. Como punto de partida los sistemas se evalúan en la reacción de TOX para así seleccionar los que ofrezcan mejores resultados y emplearlos en el proceso PROX.

EXPERIMENTAL

Se prepararon dos series de catalizadores, una depositando ZnO por impregnación convencional sobre el soporte, y posteriormente el oro por intercambio aniónico asistido con NH_3 [3] (serie 1: Au/ZnO/CeO_2-Al_2O_3), y otra invirtiendo el orden, primero depositando el oro y luego el ZnO (serie 2 ZnO/Au/CeO_2-Al_2O_3). Se emplearon las cantidades de óxido dopante necesarias para lograr 0.5, 1 y 1.5 monocapas teóricas sobre la superficie del soporte y un 2% en peso de oro.

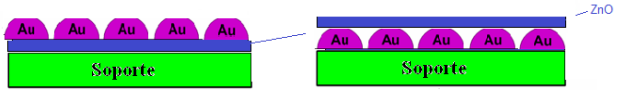
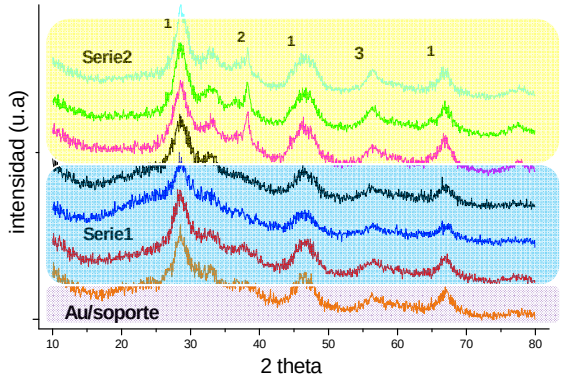


Figura 1: *Representación de los catalizadores sintetizados con Zn como metal dopante. Serie 1 izquierda, serie 2 derecha.*

RESULTADOS:



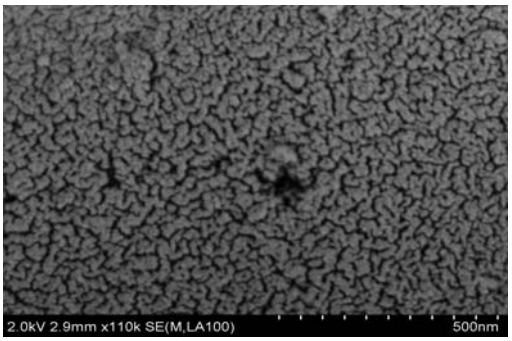
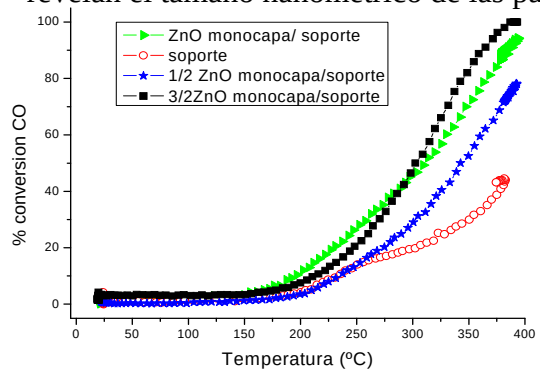


Figura 2: DRX de los catalizadores de Au soportados *Figura 3: imagen SEM del soporte dopado con Zn*

Los DRX de los catalizadores se muestran en la *Figura 2.* Todos los sistemas presentan difracciones correspondientes al soporte CeO_2-Al_2O_3 (señales 1). La serie 1 muestra un diagrama de difracción muy similar al sistema sin metal dopante. No aparecen señales típicas del oro ni del ZnO. En la serie 2 aparecen señales atribuidas al Au metálico (señal 2, 2θ = 38,4º) y además se observa el aumento del pico de máxima intensidad del ZnO (señal 3, 2θ = 56,5). Las imágenes del SEM *(Figura 3)* revelan el tamaño nanométrico de las partículas del soporte dopado.



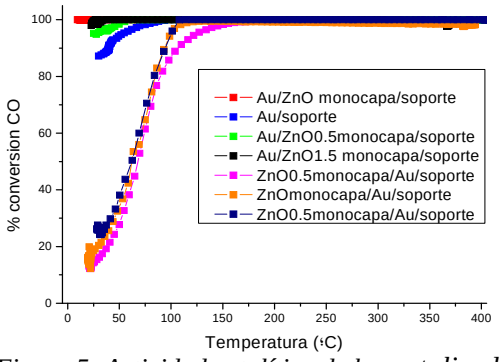


Figura 4: Actividad catalítica soportes *Figura 5: Actividad catalítica de los catalizadores*

La actividad catalítica del soporte *(Figura 4)* aumenta notablemente y de manera proporcional con la cantidad de ZnO incorporado. La *Figura* 5 muestra la actividad catalítica de los sistemas de oro soportados. En los catalizadores de la serie 1 la actividad aumenta secuencialmente con la cantidad de ZnO alcanzando conversión completa a temperatura ambiente en los casos de monocapa y monocapa y media de óxido dopante. Los catalizadores de la serie 2 son menos activos que el sistema Au/soporte sin dopar y su actividad es independiente de la cantidad de dopante. Esta menor actividad se debe a que en estos sistemas el oro se aglomera e incrementa de tamaño tal y como se deduce del DRX. Se puede concluir que cuando el oro se coloca sobre el ZnO (serie 1, sistemas muy activos), dicho dopante juega un doble papel: por un lado activa el soporte y por otro favorece la dispersión del oro, ambos roles aumentan la eficiencia de estos sistemas en la oxidación de CO.

BIBLIOGRAFÍA

[1] O.H.Laguna, M.A. Centeno, G.Arzamendi, L.M. Gandía, F.Romero-Sarria ,J.A. Odriozola *Catal. Today* 157 (2010) 155-159.

[2]] O.H.Laguna, F.Romero-Sarria , M.A. Centeno, J.A. Odriozola *Journal of Catalysis* 276 (2010) 360-370.

[3] S. Ivanova, C. Petit, V. Pitchon, *Appl. Cat. A: Gen.*, 267 (2004) 191–201

CATALIZADORES Au/Al_2O_3, Au/ZrO_2 EN LA OXIDACIÓN DE CO DIFERENCIAS EN ADSORCIÓN Y ACTIVIDAD CATALÍTICA

J.M. Guil[1], B. Martínez Corbella[1], J.L. Ayastuy[2] M.P. González Marcos[2], M.A. Gutiérrez Ortiz[2], S. Bernal[3]

[1] *Instituto "Rocasolano", CSIC. Serrano, 119, 28006-Madrid (Spain)*
[2] *Departamento de Ingeniería Química, UPV/EHU. Apdo.644, 48080-Bilbao (Spain)*
[3] *Departamento de Química Inorgánica, Univ.de Cádiz. 11510-Puerto Real (Spain)*
J.M.Guil@iqfr.csic.es

INTRODUCCIÓN

Se ha visto en años recientes que el Au soportado en óxidos reducibles es un buen catalizador, con alta selectividad en diversas reacciones: PrOx, hidrogenación, oxidación. Pero hay poca información sobre la interacción de moléculas sonda y reactantes con la superficie del Au. Su caracterización por quimisorción selectiva se complica, más aún por el tipo de soporte usado. El uso de soportes "inertes" permite avanzar en el conocimiento de la química superficial de las nanopartículas de Au, usando moléculas sonda comunes, H_2, O_2, CO, reactantes a su vez en el proceso PrOx. Anteriormente [1] hemos presentado resultados de este tipo con catalizadores Au/Al_2O_3, junto con los de experimentos catalíticos de la reacción PrOx, ($CO+O_2+H_2$), con un llamativo efecto promotor debido al hidrógeno. Aquí mostramos resultados con catalizadores Au/Al_2O_3 y Au/ZrO_2 en la reacción $CO+O_2$ (sin H_2) que, según el soporte, muestran un comportamiento diferente en reacción y, sobre todo, en la adsorción de oxígeno.

EXPERIMENTAL

Los catalizadores usados, Au/Al_2O_3 (0,5, 1,2 y 2,6% de Au) y Au/ZrO_2 (0,8, 2,5 y 3,9% de Au), se sintetizaron por deposición-precipitación, seguida de calcinación a 350 ºC, 5 h. Se pretrataron en hidrógeno hasta 200 ºC, 4h, antes de los experimentos de adsorción; antes de las pruebas catalíticas, se redujeron en flujo de H_2 a 350 ºC, 1 h.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Fig.1 presenta la conversión de CO en la reacción $CO+O_2$, en función de la

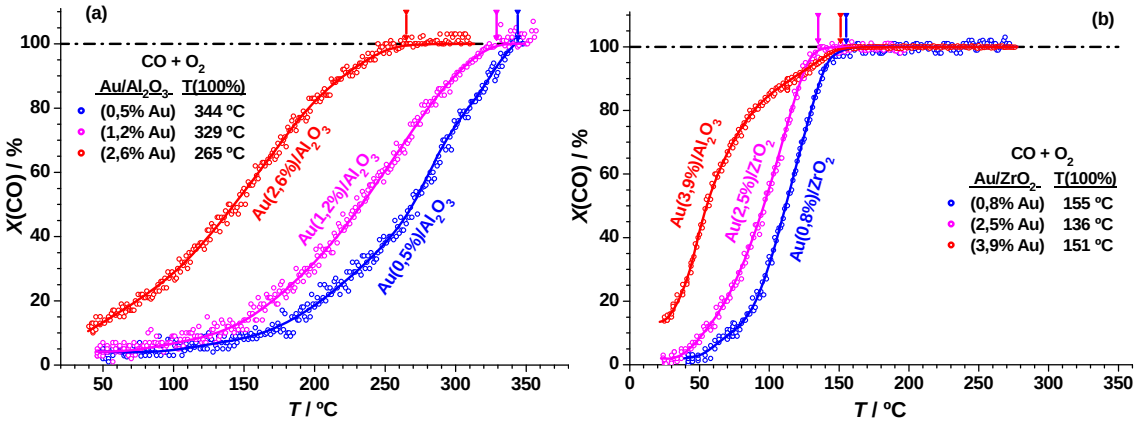


Figura 1. Conversión de CO con la temperatura. Catalizadores Au/Al_2O_3 y Au/ZrO_2.
Condiciones de reacción: 200 cm^3/min (1% CO, 1% O2 y 98% He (% vol, λ=2), GSHV=12000 h^{-1}

temperatura, para las dos familias de catalizadores; también se incluyen las temperaturas a las que se alcanza un 100% de conversión. En los catalizadores Au/Al_2O_3 (Fig.1a) son valores bastante elevados, 265 a 344 ºC. Sin embargo, con los catalizadores sobre ZrO_2 (Fig.1b), se consigue el 100 % de conversión a temperaturas notablemente más bajas, 136 a 155 ºC. El estudio de la interacción de los reactantes, CO y O_2, con los catalizadores, puede dar información útil para tratar de explicar estos resultados.

En el caso del CO, la adsorción a temperaturas bajas es débil, y es activada a temperaturas altas, similar en ambas familias. La explicación no parece estar aquí.

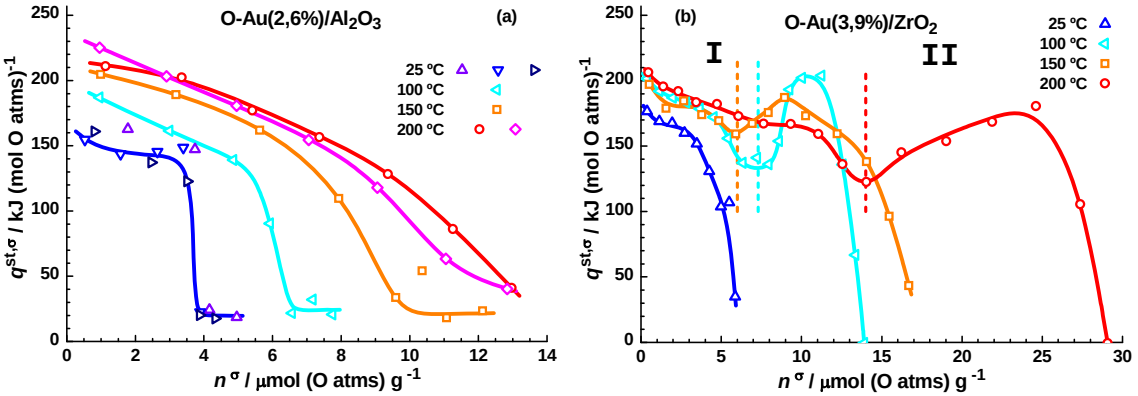


Figura 2. Adsorción de O a varias temperaturas en $Au(2,6\%)/Al_2O_3$ y $Au(3,9\%)/ZrO_2$

En la Fig.2a se muestra el calor diferencial de adsorción de O *vs* recubrimiento en una muestra Au/Al_2O_3. Es un proceso activado en el que el calor aumenta con la temperatura. Eso da lugar a que sea alta la energía de activación necesaria para debilitar o romper el enlace O-Au y que el oxígeno reaccione con el CO (Fig.1a).

La interacción O-Au en una de las muestras Au/ZrO_2 es muy diferente (Fig.2b); más aún, es "anómala" comparada con otros catalizadores metálicos soportados. La primera parte, zona I, es similar a la curva $q^{st,\sigma}$-n^{σ} de la muestra Au/Al_2O_3; sin embargo, en la zona II aumenta hasta llegar a un máximo y vuelve a caer. La estequiometría $O(200\ ºC)/Au^{sf}$ (Au^{sf} = Au superficial de las partículas d≤5 nm) es 0,57 en la muestra en Al_2O_3 y 1,11 en la muestra en ZrO_2. Los espectros XPS e infrarrojos (CO) también presentan diferencias entre una y otra muestra.

En conclusión, la interacción O-Au en la muestra Au/ZrO_2, tiene un amplio intervalo de valores; entre ellos estará el óptimo para que la conversión total de CO ocurra a temperaturas mucho más bajas que en los catalizadores Au/Al_2O_3. La pregunta es: ¿por qué se da ese comportamiento en las muestras sobre ZrO_2 y no sobre Al_2O_3?

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación recibida del Ministerio de Ciencia e Innovación (ENE-2004-06861 y ENE-2007-67975).

BIBLIOGRAFÍA

[1] (a) J.M. Guil, J.E. Herrero García, B. Martínez Corbella, J.L. Ayastuy, M.P. González Marcos, M.A. Gutiérrez Ortiz. "Efecto promotor del H_2 en la oxidación selectiva de CO en corrientes de H_2 (PROX). Catalizadores Au/Al_2O_3". *XXXII Reunión Ibérica de Adsorción*, Móstoles (España) 2008. (b) J.M. Guil, J.E. Herrero García, B. Martínez Corbella, J.L. Ayastuy, M.P. González Marcos, M.A. Gutiérrez Ortiz. "PrOx process on supported Au catalysts: Promoter effect of hydrogen". *EuropaCat-IX*, Salamanca (España), 2009.

GENERACION INSITU DE H_2 LIBRE DE CO_X A PARTIR DE LA DESCOMPOSICIÓN CATALÍTICA DE AMONIACO EMPLEANDO MONOLITOS RECUBIERTOS DE (Ru o Ni)/Al_2O_3.

S. Armenise [1,2], C. Plana [1] A. Monzón [2], E. García-Bordejé[1*]

[1] *Instituto de Carboquímica (CSIC) Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, España*
[2] *Instituto de Nanociencia de Aragón. Departamento de Ingeniería química y Medio Ambiente, Universidad de Zaragoza ,50018 Zaragoza. España*

jegarcia@icb.csic.es

INTRODUCCIÓN

La generación de hidrógeno a partir de la descomposición de amoniaco en un único paso, ha sido propuesta como una alternativa a los combustibles fósiles para aplicaciones a pequeña escala en dispositivos como pilas de combustible. El amoniaco, presenta ventajas como alto contenido de hidrogeno (17.7 wt%), puede ser fácilmente almacenado en forma líquida a temperatura ambiente y bajas presiones (6 atm). Adicionalmente, los aspectos de seguridad relacionados con su almacenamiento y transporte se encuentran bien definidos. Recientes trabajos han demostrado que el amoniaco puede ser almacenado en estado sólido en forma de hidraminas [1]. Además, la corriente de producto obtenida a partir de su descomposición (Hidrogeno/Nitrógeno), está libre de COx y el amoniaco no convertido puede reducirse a menos de 200 ppb mediante un adsorbente adecuado [2].

Catalizadores estructurados de cordierita impregnados con rutenio o níquel soportados en alúmina han sido probados en la reacción de descomposición de amoniaco. Los catalizadores mostraron alta actividad catalítica y estabilidad durante periodos de reacción prolongados, lo cual los sitúa como una alternativa viable para su uso industrial o automoción, entre otras.

EXPERIMENTAL

Monolitos de cordierita de 10 mm de diámetro y 65 mm de longitud fueron impregnados con una delgada capa de alúmina mediante el método "dipcoating" descrito en trabajos previos [3]. La deposición de níquel o rutenio fue llevada a cabo mediante adsorción electrostática en equilibrio de una solución de $Ni(NO_3)_2$ o de $Ru(NO_3)_3NO$, obteniendo tamaños de partícula uniformes a lo largo de todos los canales del monolito. Los catalizadores sintetizados fueron caracterizados mediante SEM, TEM, XPS, adsorción de N_2, quimisorción de H_2 y TPR. Los test catalíticos fueron llevados a cabo en un rector de flujo continuo de 15 mm de diámetro interno de cuarzo, empleando NH_3 100%. La evolución de la reacción se siguió mediante un cromatógrafo de gases (Agilent MicroGC 3000A) acoplado a la salida del reactor, tomándose en cuenta la expansión de volumen producto de la reacción.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Una caracterización profunda de los catalizadores de níquel soportados en alúmina ha sido publicada por nuestro grupo en trabajos previos [3], observándose nanopartículas de níquel homogéneamente dispersas sobre el soporte de alúmina, las cuales mantienen un tamaño promedio de 6nm (figura 1) incluso tras largos periodos de tiempo (30h) en condiciones de reacción y alta temperatura (923 K). La figura 2 muestra los resultados de los test catalíticos en la descomposición de amoniaco (anhidro,100ml/min). Se observó que la actividad catalítica mostrada por el catalizador monolítico de Ni/Al_2O_3 fue mayor que para el mismo catalizador triturado con tamaño < 100µm dispuesto como lecho fijo. Adicionalmente, el catalizador de rutenio cuya caracterización se encuentra en curso, presentó una conversión significativamente mayor que su homólogo de níquel, a pesar que el contenido de metal es 5 veces menor.

Los catalizadores preparados en este trabajo, muestran actividades comparables con los catalizadores más activos de la literatura, con la ventaja de que la estructura monolítica aporta propiedades como baja perdida de carga, distribución de flujos uniformes, disminución de puntos o zonas calientes/frías, entre otras.

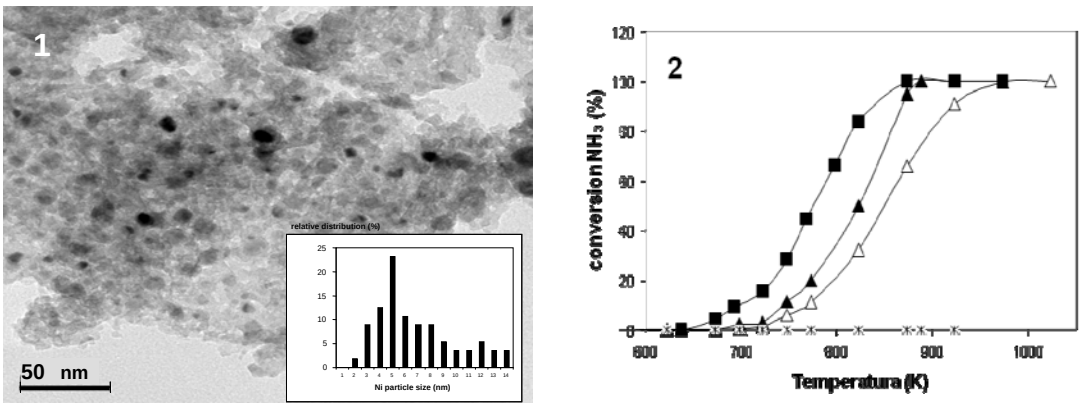


Figura 1: Caracterización TEM y Distribución Tamaño de Partícula de monolito Ni/Al_2O_3.

Figura 2: Test catalítico (descomposición de NH_3 100%, 100 ml/min, GHSV= 38.460 cm3g-1 h-1): (X) Blanco "monolito recubierto con alúmina" (▲) Monolito Ni/ Al_2O_3, (△) Monolito Ni/ Al_2O_3 triturado tamaño de partícula menor a 100µm dispuesto en lecho fijo, (■) Monolito Ru/Al_2O_3.

AGRADECIMIENTOS

Los autores queremos agradecer al gobierno Español (MAT 2008-02365, CTQ 2007-62545/PPQ) y al gobierno regional (DGA-LACAIXA GA-LC-043/2010).

BIBLIOGRAFIA

[1] C. Christensen, R. Sorensen, T. Johannessen, U. J. Quaade, K. Honkala, T. D. Elmoe, R. Kohler, J. Norskov, Journal of Materials Chemistry, 15 (2005) 4106.
[2] F. Uribe, S. Gottesfeld, T. Zawodzinski, Journal of the Electrochemical Society, 149 (2002) A293.
[3] C.Plana, S.Armenise, A.Monzón, E.Garcia-Bordejé, Journal of Catalysis, 2 (2010) 228.

PRODUCCIÓN DE H_2 POR DESCOMPOSICIÓN CATALÍTICA DE CH_4 SOBRE CARBONES MESOESTRUCTURADOS

J.A. Botas[1], D.P. Serrano[1,2], P. Pizarro[1] y G. Gómez [1]

[1] *Departamento de Tecnología Química y Energética, ESCET, Universidad Rey Juan Carlos, C/ Tulipán s/n, 28933, Móstoles, Madrid*
[2]*Instituto IMDEA Energía, C/ Tulipán s/n, 28933, Móstoles, Madrid*
e-mail: juanangel.botas@urjc.es

INTRODUCCIÓN

La producción de hidrógeno por descomposición catalítica de metano está adquiriendo gran interés como alternativa al reformado con vapor debido a la ausencia de emisiones de CO_2 y sus consumos moderados de energía. En los últimos años se está proponiendo el uso de catalizadores basados en materiales carbonosos, que presentan las siguientes ventajas [1,2]: a) alta estabilidad térmica; b) resistencia a la desactivación por azufre u otros venenos presentes en la alimentación; c) el proceso podría ser autocatalítico, sin necesidad de una etapa de regeneración; y d) el carbono producto puede comercializarse. Recientemente hemos obtenido un comportamiento catalítico notablemente superior empleando carbones mesoporosos altamente ordenados, tipo CMK, en comparación con los carbones comerciales que presentan mayor actividad [3].

En este trabajo se compara la estabilidad catalítica de los carbones mesoporosos ordenados CMK-3 y CMK-5 a largos tiempos de reacción, con la de varios carbones comerciales. Asimismo, se propone un mecanismo de descomposición del metano mediante la identificación de productos intermedios de reacción.

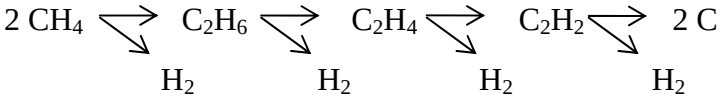
EXPERIMENTAL

Los carbones mesoestructurados CMK-3 y CMK-5 fueron sintetizados mediante exo-nanomoldeo, empleando SBA-15 como molde silíceo, de acuerdo al procedimiento descrito en bibliografía [4]. A modo comparativo, se estudiaron también dos negros de carbono (black pearls, CB-bp y vulcan, CB-v) y un carbón activo mesoporoso (AC-meso). La evolución de las reacciones de descomposición de metano se siguió de manera directa en una termobalanza, a través del aumento de masa del catalizador debido a la deposición del carbono producto de la reacción. Dichas reacciones se llevaron a cabo a 965 ºC empleando 200 cm^3/min de una mezcla 10 % CH_4/Ar como gas reactivo. Asimismo, los gases de salida se analizaron mediante un cromatógrafo de gases acoplado en línea a la termobalanza.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1(a) representa la evolución con el tiempo de la masa de carbono depositado respecto de la del catalizador inicial. Transcurridas 24 horas de reacción el negro de carbono CB-v presenta el mayor incremento de masa, seguido del carbón CMK-5. No obstante, mientras que todos los carbones comerciales presentan una total o parcial desactivación, ambos carbones mesoestructurados muestran una actividad significativa y relativamente estable, lo que indica que, a pesar de la elevada cantidad de carbono depositado, los centros activos de ambos catalizadores permanecen accesibles a las moléculas de metano. Mediante cromatografía de gases se analizó la composición de

los gases de salida durante las 6 primeras horas de reacción. La producción de hidrógeno [Figura 1(b)] presenta un máximo a tiempos cortos de reacción, período de máxima actividad para todos los catalizadores, alcanzando después un régimen estacionario durante el tiempo restante estudiado. Se detectaron también concentraciones inferiores de etano y etileno, Figura 1(c-d), confirmando el mecanismo de conversión de metano previamente propuesto, basado en una secuencia de reacciones superficiales consecutivas de disociación sobre los centros activos [1]:



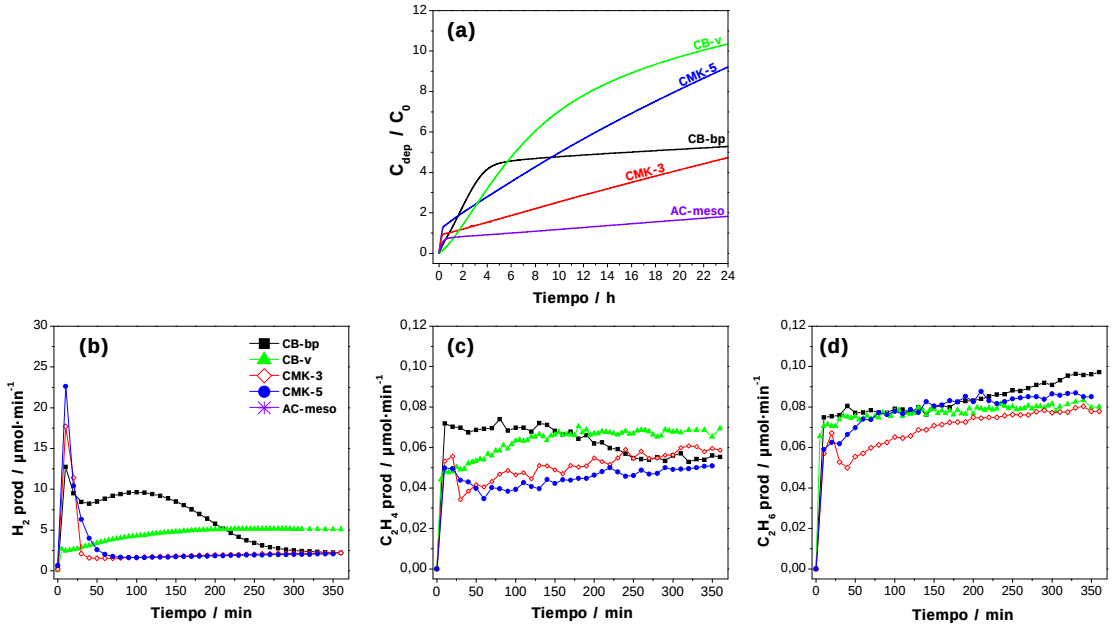


Figura 1. Evolución de la producción de (a) carbono, (b) hidrógeno, (c) etano y (d) etileno, para todos los catalizadores carbonosos estudiados.

CONCLUSIONES

Los carbones mesoestructurados CMK-3 y, en especial CMK-5, presentan una excelente actividad y estabilidad catalítica en la producción de hidrógeno por descomposición de metano. Dicha reacción transcurre mediante un mecanismo de etapas consecutivas en serie de disociación en la superficie del catalizador.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Educación y Ciencia, la financiación aportada a través del proyecto ENE2008-05471.

BIBLIOGRAFÍA

[1] N. Muradov, F. Smith, A. T-Raissi, *Catal. Today* 102-103 (2005) 225-233.
[2] I. Suelves, M.J. Lázaro, R. Moliner, J.L. Pinilla, H. Cubero, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 3320-3326.
[3] J.A. Botas, D.P. Serrano, R. Guil-López, P. Pizarro, G.Gómez, *Int J Hydrogen Energy* 35 (2010) 9788-9794.
[4] R. Ryoo, S.H. Joo, S. Jun, T. Tsubakiyama, O. Terasaki, *Studies in Surface Science and Catalysis* 135 (2001) 150.

REFORMADO OXIDATIVO DE PROPANOL SOBRE CATALIZADORES BIMETÁLICOS Ni-X (X = Pt, Ru, Ir)

L. Yermán [1], **P. Ramírez de la Piscina** [1], **N. Homs** [1,2]

[1] *Departamento de Química Inorgánica e Institut de Nanociència i Nanotecnologia, C/ Martí i Franquès 1-11, Universitat de Barcelona, 08028 Barcelona, España.*
[2] *Institut de Recerca en Energia de Catalunya (IREC) C/Jardins de les Dones de Negre 1, 08930 Barcelona, España. luis.yerman@qi.ub.es*

INTRODUCCIÓN

Los recursos derivados de la biomasa pueden ser considerados como una fuente alternativa para la producción de hidrógeno o gas de síntesis. El empleo de tecnologías bien conocidas, como el reformado, con nuevos sustratos derivados de la biomasa puede ser una aproximación que contribuya a implementar a medio plazo, un sistema energético basado en hidrógeno y pilas de combustible. Esto produciría, a su vez, menores impactos medioambientales que el empleo de combustibles fósiles. En este sentido, los alcoholes derivados de la biomasa pueden ser una fuente renovable y eficiente de producción de hidrógeno. La obtención de hidrógeno por reformado con vapor de etanol ha sido extensamente estudiada utilizando catalizadores de Ni, Co y metales nobles [1]. El reformado con vapor oxidativo es un proceso alternativo de producir hidrógeno, energéticamente favorecido respecto al de reformado con vapor (no oxidativo). Para este proceso se continúa investigando aún en la búsqueda de catalizadores eficientes. La movilidad de oxígeno en el soporte y el control sobre las interacciones fase activa-soporte son de interés en el desarrollo de nuevos catalizadores para el reformado oxidativo. Por otra parte, se espera que aparezcan disponibles a corto plazo nuevos sustratos. El interés en otros bio-alcoholes como propanol y butanol ha ganado interés por tener alta densidad energética y baja higroscopicidad.

En base a estas consideraciones, en este trabajo se presentan nuestros recientes resultados de investigación en el reformado oxidativo de n-propanol (ROP), en condiciones isotermas, empleando catalizadores soportados bimetálicos basados en níquel y con promotor alcalino (K). Como soporte se utiliza un sistema binario de ZrO_2 estabilizado con Y que presenta buenas propiedades de movilidad de oxígeno y estabilidad térmica.

EXPERIMENTAL

Se ha utilizado como soporte Y_2O_3-ZrO_2 (YSZ) preparado por el método sol-gel, con un contenido del 10% en peso de Y_2O_3. Los catalizadores Ni-X (Ni (6.6%), K (0.8%) y X= Ir (0.3%), Pt (0.2%), Ru (0.1%)) se han preparado por impregnación a humedad incipiente sobre este soporte y posteriormente calcinados a 773 K. Los catalizadores se han caracterizado mediante fisisorción de nitrógeno, DRX, espectroscopía Raman, y TPR. Los ensayos catalíticos en el ROP se han seguido en todos los casos durante al menos 32 horas y se han realizado utilizando los catalizadores sin reducir, bajo una velocidad espacial de 5000 h^{-1}, en el rango de temperaturas de reacción entre 723 K y 773 K, con una relación O/C = 4, y con una cantidad de O_2 tal

que las condiciones de reacción sean isotermas. La relación S/C usada ha sido de 9.6 (agua en exceso estequiométrico) con un alimento en reactivos de 0.7 moles de O_2 por mol de propanol: $C_3OH_8 + 0.7O_2 + 3.6H_2O \rightarrow 7.6H_2 + 3CO_2$ (*ROP)*

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de DRX del soporte (área específica BET = 79 $m^2.g^{-1}$; tamaño de cristalito = 11 nm) mostraron la presencia de la fase tetragonal de ZrO_2 estabilizada por la presencia de Y. En los catalizadores calcinados se determinaron tamaños medios de cristalito de la fase rómbica de NiO de alrededor de 11 nm. Por espectroscopía Raman, se confirmó también la presencia de la fase tetragonal de ZrO_2. La Figura 1 muestra los perfiles de consumo de hidrógeno en los experimentos de TPR realizados sobre los catalizadores calcinados. Los perfiles observados presentan máximos entre 525 y 650 K que se atribuyen a la reducción de NiO. En el catalizador monometálico de Ni, se observan consumos que se extienden a mayor temperatura, lo que podría deberse a interacciones fuertes entre la fase de Ni y el soporte. Por el contrario, los catalizadores Ni-Pt y Ni-Ir muestran consumo de hidrógeno alrededor de 500 K, probablemente asociados con la presencia del metal noble. Los catalizadores resultaron activos en el ROP en el rango de temperaturas analizado, alcanzando conversiones de propanol cercanas al 100%. En la Tabla 1, se presenta a modo comparativo a isoconversión, la distribución de productos gaseosos obtenidos después de 24 horas de reacción a 773 K.

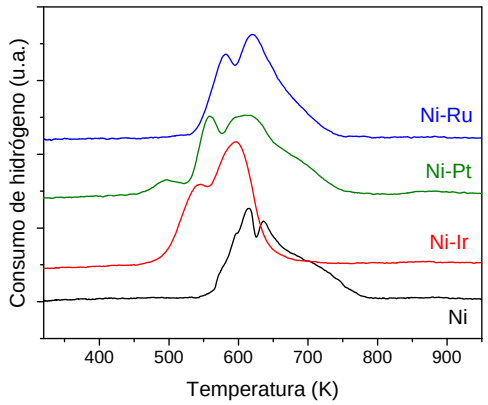


Figura 1. Perfiles de TPR de los catalizadores.

Tabla 1. Conversión (%) y distribución molar de productos en fase gas (%) a 773 K y 24 horas de reacción.

Catalizador	H_2	CO	CH_4	CO_2	Otros	Conversión
Ni	64.0	4.2	1.9	27.8	2.1	97
Ni-Ir	64.8	3.1	3.5	27.4	1.2	97
Ni-Pt	64.3	3.0	3.6	27.4	1.7	95
Ni-Ru	64.3	4.6	2.3	27.5	1.3	93

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación del MICINN (Multicat CSD2009-00050 y MAT2008-02561). Luis Yermán agradece al programa MAEC-AECID por su beca de doctorado.

BIBLIOGRAFÍA

[1] P. Ramírez de la Piscina, N. Homs, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 2459.

EFECTO DE LA RELACIÓN VAPOR/BIO-OIL EN EL REFORMADO SOBRE UN CATALIZADOR DE Ni-La_2O_3/α-Al_2O_3

B. Valle, A. Remiro, J. Vicente, B. Aramburu, A.G. Gayubo
Dpto. Ingeniería Química,Universidad del Pais Vasco. Apdo 644, 48080 Bilbao
beatriz.valle@ehu.es

INTRODUCCIÓN

La creciente demanda de H_2 como materia prima en la industria petroquímica y como combustible, explica el desarrollo de procesos para su producción a gran escala [1]. El reformado catalítico con vapor del líquido obtenido en la pirólisis rápida de biomasa lignocelulósica (bio-oil) es una iniciativa prometedora para la producción de H_2, con un balance neutro de CO_2, y que puede contribuir al desarrollo del concepto de bio-refinería [2]. Este proceso corresponde a la combinación de las reacciones de formación de gas de síntesis y water-gas-shift:

$$C_nH_mO_k + (2n-k)\ H_2O \Leftrightarrow nCO_2 + (2n + m/2 – k)\ H_2$$

Sin embargo, la viabilidad de valorización del bio-oil completo mediante procesos catalíticos está restringida por la deposición de un sólido carbonoso (formado por polimerización de componentes del bio-oil) en el catalizador, provocando su rápida desactivación e incluso la obstrucción del reactor [3]. Para resolver este problema se ha propuesto un proceso con dos etapas en serie [4]. En la primera (térmica) se lleva a cabo una polimerización controlada y en la segunda se realiza la transformación catalítica de los volátiles remanentes (en este caso, el reformado con vapor en un reactor fluidizado). En este trabajo se estudia el reformado catalítico con vapor del bio-oil, en dos etapas, determinando el efecto de la relación vapor/carbono (S/C) en la alimentación sobre los rendimientos de H_2 y del resto de gases y sobre la desactivación del catalizador.

EXPERIMENTAL

El bio-oil, obtenido en una planta piloto para la pirólisis rápida de serrín de pino, está compuesto por un 37 % de agua y un 63 % de orgánicos (con una composición media $C_{4.29}H_{7.38}O_{2.57}$). El equipo de reacción consiste en una primera unidad de tratamiento térmico (tubo en U de acero a 500 ºC, con una entrada refrigerada por agua para la alimentación del bio-oil y una entrada para el vapor de agua) en el cual se deposita el 14 % en masa del bio-oil alimentado, en forma de sólido carbonoso. El bio-oil tratado entra a continuación en un reactor de lecho fluidizado en el que se lleva a cabo la reacción de reformado, con un catalizador de Ni-La_2O_3/α-Al_2O_3, en las siguientes condiciones: 700 ºC; velocidad espacial, $G_{C1}HSV$= 32400 h^{-1} (referida al volumen equivalente de C_1 de la alimentación); caudal de bio-oil, 0.1 ml min^{-1} y caudales de agua, 0.07, 0.17 y 0.30 ml min^{-1}, que corresponden a relaciones S/C de 5, 9 y 15, respectivamente. El análisis en línea de los productos de reacción se lleva a cabo cada 3.5 min en un microGC 3000 de Agilent, provisto de 4 módulos con detector TCD.

El catalizador se ha preparado mediante impregnación húmeda de α-Al_2O_3 con una disolución de $La(NO_3)_3.6H_2O$ seguido de calcinación a 900 ºC durante 3h, tras la cual se lleva a cabo una impregnación con $Ni(NO_3)_2.6H_2O$, obteniéndose contenidos del 10 % en peso de Ni y de La_2O_3. El catalizador (150-300 μm) se calcina a 600 ºC durante 3 h y se mezcla con un sólido inerte (carborundo, 37 μm) en una relación 4/1 en masa,

para mejorar las propiedades fluidodinámicas del lecho, y se reduce en el reactor a 700 ºC durante 2 h, en flujo de H_2-He (al 11 % en volumen).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra la evolución con el tiempo de reacción del rendimiento de H_2 (expresado como porcentaje del estequiométrico), y de la selectividad de H_2, para las diferentes relaciones S/C estudiadas. La Tabla 1 muestra los rendimientos de CO_2, CO, CH_4 e hidrocarburos (expresados como porcentaje molar de cada gas respecto al C alimentado al reactor catalítico) para el catalizador fresco y tras 2 h. La conversión del bio-oil es completa durante el tiempo de reacción, ya que sólo una pequeña fracción del carbono de entrada se deposita en la superficie catalítica. Además, la presencia de La en el catalizador favorece la adsorción de vapor, facilitando la gasificación del coque [5].

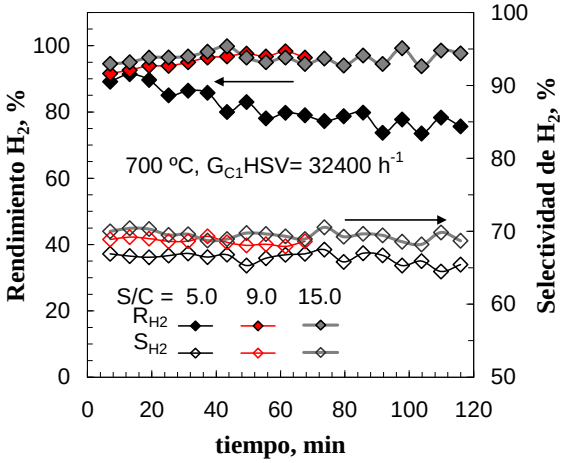


Figura 1. Efecto de la relación S/C en el rendimiento y selectividad de H_2.

Tabla 1. Efecto de la relación S/C en los rendimientos de CO, CO_2, metano e hidrocarburos.

		Rendimientos, %			
S/C	**tiempo**	**CO_2**	**CO**	**CH_4**	**HCs**
5.0	inicial	81.40	18.50	0.10	0.00
	2 h	69.30	27.50	2.20	1.00
9.0	inicial	87.00	13.00	0.00	0.00
	1 h	86.30	13.10	0.50	0.10
15.0	inicial	90.50	9.50	0.00	0.00
	2 h	90.00	9.00	1.00	0.13

Los resultados ponen de manifiesto el aumento del rendimiento y selectividad de H_2 al aumentar la relación S/C (Figura 1), aumentando además el rendimiento de CO_2 y disminuyendo el de CO (Tabla 1), debido a que el exceso de vapor favorece la reacción WGS. Se observa una atenuación de este efecto para S/C superiores a 9.0, por lo que éste sería el valor adecuado para las condiciones de reacción estudiadas. Además, en la reacción con S/C = 5.0 se observa la desactivación del catalizador, con una disminución con el tiempo de los rendimientos de H_2 y CO_2, un aumento de CO y la formación de CH_4 e hidrocarburos C_2, como consecuencia de que se atenúa la velocidad de reformado (principalmente de la reacción WGS), favoreciéndose el craqueo térmico.

Se concluye que el proceso en dos etapas puede ser una contribución notable para la valorización por transformación catalítica del bio-oil completo. En el reformado con vapor, el aumento de la relación S/C hasta S/C = 9 aumenta el rendimiento de H_2 y atenúa la desactivación del catalizador.

BIBLIOGRAFÍA

[1] M. Balat, *Int J Hydrogen Energy* 33 (2008) 4013.
[2] G. W. Huber, P. O'connor, A. Corma, *Appl Catal A: General* 329 (2007) 120.
[3] A. G. Gayubo, B. Valle, A. T. Aguayo, M. Olazar, J. Bilbao, *J Chem Tech & Biotech* 85 (2009) 132.
[4] B. Valle, A. G. Gayubo, A. Alonso, A. T. Aguayo, J. Bilbao, *Appl Catal B: Environmental* 100 (2010) 318.
[5] L. Garcia, R. French, S. Czernik, E. Chornet, *Appl Catal A: General* 201 (2000) 225.

ESTABILIDAD DE CATALIZADORES DE Pt Y Ni EN EL REFORMADO CON VAPOR DE ETANOL

R. Olivera [1], Luis Francisco Bobadilla [2], V. Cortés Corberán [1]

[1] *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP), CSIC, Marie Curie 2, Madrid.*
[2]*Departamento de Química Inorgánica e Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro mixto, Universidad de Sevilla-CSIC, Avda. Américo Vespucio 49, Sevilla.*
@: vcortes@icp.csic.es

INTRODUCCIÓN

El hidrógeno se considera una buena alternativa a los combustibles fósiles para reducir el impacto de los gases de efecto invernadero, especialmente si se obtiene de recursos renovables. Por ello, existe un gran interés en el reformado de etanol con vapor (SRE) para obtener H_2, $CH_3CH_2OH + 3\ H_2O \rightarrow 6\ H_2 + 2\ CO_2$ (1), que, además, tiene una gran productividad (6 moles H_2 por mol de alcohol, frente a 4 si se usa metanol). El uso de reactores de microcanales permitiría flexibilizar sus aplicaciones, con mejor control y mayor seguridad, pero en ellos la estabilidad del catalizador es un factor crítico. Para poder minimizar este problema, en este trabajo se investigan los procesos que causan la desactivación y la estabilidad durante el SRE de dos catalizadores típicos de reformado: uno con (Pt/CeO_2) y otro sin ($Ni\text{-}La/Al_2O_3$) metal noble.

EXPERIMENTAL

Preparación de catalizadores: a) $15\%Ni\text{-}15\%La/\gamma\text{-}Al_2O_3$ (NiLaAl): El La (15 % peso) y el Ni (15 % peso) se incorporaron por impregnaciones sucesivas del soporte $\gamma\text{-}Al_2O_3$ con soluciones de $LaNO_3$ y $NiNO_3$, seguidas cada una por calcinación a 900º C (4 h). b) $1{,}2\%\ Pt/CeO_2$. (PtCe). El soporte CeO_2 se obtuvo por precipitación de una disolución acuosa de $Ce(NO_3)_3{\bullet}6H_2O$, filtrado, lavado, secado 4 h a 80º C, y calcinación 4 h a 500º C. El Pt (1,2 % peso) se incorporó por impregnación con una solución etanólica de $H_2PtCl_6{\cdot}6H_2O$, seguida de calcinación a 400º C (2 h).

Ensayos catalíticos de SRE: Se han realizado a presión atmosférica, en reactor de cuarzo con 50 mg de catalizador, diluido con SiC, y alimentación gaseosa (0,28 mol/h) con una composición molar etanol:agua:helio = 2,2:13,4:84,4 %. El catalizador es prerreducido *in situ* 1 h a 500º C, con 30 cm^3/min de H_2 puro. Reactivos y productos se analizaron en línea por cromatografía de gases. El rendimiento de los compuestos carbonados se calculó en función del número de átomos de carbono; el de hidrógeno, en función del máximo obtenible en la reacción (1), esto es, el 100 % corresponde a 6 moles H_2 por mol de etanol consumido. Los ensayos se realizaron a la temperatura (700º C) del máximo rendimiento a H_2, según los cálculos de la termodinámica de la reacción [1].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las condiciones ensayadas, el NiLaAl produce una conversión inicial de etanol del 100 %; sin embargo, ésta cae a valores muy próximos a los de la reacción sin catalizador (homogénea) en apenas 3 h (fig. 1, A-D). Esta desactivación afecta a los rendimientos de hidrógeno y CO_2, procedentes del reformado (1), desde el 16 % inicial. El PtCe, en cambio, se muestra mucho más estable, manteniendo la conversión total de

etanol durante al menos 3,5 horas. El PtCe favorece el RSE (1), dando H_2 y CO_2 como productos principales, con rendimientos bastante superiores a los del catalizador de Ni (53 y 58 %, respectivamente). El principal subproducto es CH_4, formado por descomposición de etanol (2). Sin embargo, apenas se detecta CO a nivel de trazas, debido a que este producto está involucrado en el equilibrio de gas de agua (3), reacción para la cual resulta muy activo el CeO_2.

$CH_3CH_2OH \rightarrow H_2 + CO + CH_4$ (2)
$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ (3)

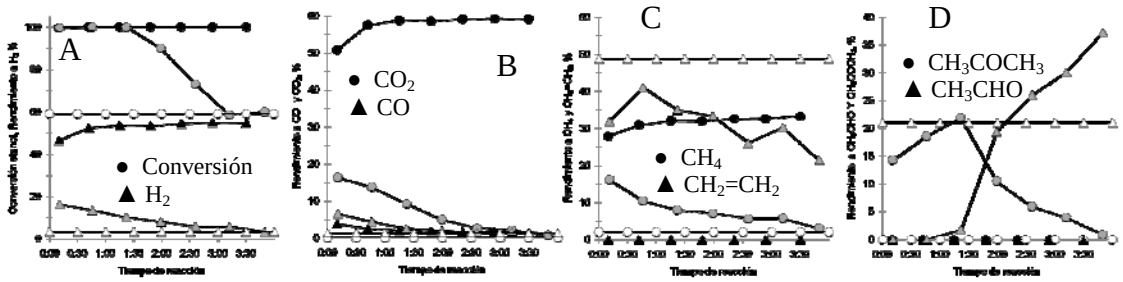


Fig. 1. SRE sobre catalizadores de Pt y Ni a 700ºC. Conversión y rendimiento a productos sobre PtCe (negro) y NiLaAl (gris) y sin catalizador (blanco).

Con el NiLaAl, los rendimientos de hidrógeno, metano y CO son mucho menores que con el PtCe y disminuyen con el tiempo. Además, se generan altas cantidades de eteno (30 %) por deshidratación, $CH_3CH_2OH \rightarrow CH_2=CH_2 + H_2O$ (4), y de acetaldehído por deshidrogenación, $CH_3CH_2OH \rightarrow H_2 + CH_3CHO$ (5), del etanol. Ambos procesos pueden ser favorecidos por el uso de un soporte ácido, como Al_2O_3. Además, el niquel tiene capacidad deshidrogenante y de formar diversos compuestos carbonosos, especialmente a partir de olefinas. El rendimiento de acetaldehído aumenta a medida que disminuye el de acetona, lo que implica que ambos son productos consecutivos según la reacción: $2\ CH_3CHO \rightarrow H_2 + CO + CH_3COCH_3$ (6).

El eteno, y en menor medida la acetona y el acetaldehído, se han relacionado con la desactivación del catalizador [1]. Estos productos no se detectan con el PtCe, lo que explicaría su mayor estabilidad, mientras que el NiLaAl se desactiva rápidamente.

CONCLUSIONES

Aunque el Ni-La-Al_2O_3 es eficiente en el reformado de metanol, la acidez del soporte y el carácter deshidrogenante del niquel son perjudiciales para el de etanol, por la posibilidad de formar olefinas y su polimerización. El catalizador de Pt-CeO_2, más estable y activo, produce H_2 y CO_2, con CH_4 como único subproducto. Además, no forma CO, muy perjudicial para las celdas de combustible, por lo que es un buen candidato para el recubrimiento de las paredes en reactores microcanales. Este superior desempeño es consecuencia de la baja ácidez superficial y las propiedades redox del soporte, unida a la alta actividad del Pt.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al MICINN su financiación mediante los proyectos MAT2006-12386-C05-03 y ENE2009-14522-C05-05, y la beca predoctoral BES2007-16405 a Raquel Olivera

BIBLIOGRAFÍA

[1] V Subramani, C Song; Catalysis, 20 (2007) 65.

PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE REFORMADO CON VAPOR DE METANOL MEDIANTE CATALIZADORES BASADOS EN NANOPARTÍCULAS DE Ni Y NiSn SOPORTADAS

S. Palma[1], L.F. Bobadilla[1], F. Romero-Sarria[1], M.A.Centeno[1], J.A.Odriozola[1]

[1] *Instituto de ciencia de Materiales de Sevilla, Centro Mixto Universidad de Sevilla CSIC, Avda. Americo Vespucio/49, 41092 (Sevilla) España*
bobadilla@icmse.csic.es

INTRODUCCIÓN

El rápido crecimiento de la población mundial y la evolución hacia una sociedad de mayor dependencia energética, así como la limitación de las reservas petrolíferas y los problemas medioambientales causados por las emisiones de CO_2, hacen necesaria la búsqueda de nuevas fuentes de energías limpias y renovables. La biomasa se presenta como un candidato idóneo debido a su elevada disponibilidad y a su carácter neutro respecto a las emisiones de CO_2. Una de las formas más interesantes de aprovechamiento energético de la biomasa es la producción de H_2 para alimentar una pila de combustible. El H_2 puede ser obtenido mediante reformado catalítico de biocombustibles procedentes de la biomasa [1]. El metanol se presenta como un combustible idóneo para producir hidrógeno debido a su baja temperatura de reformado (250-350ºC). Los catalizadores basados en Ni han sido ampliamente utilizados en los procesos de reformado. Sin embargo, la formación de coque limita la actividad de estos catalizadores. Para evitar la formación de carbón algunos autores [2] han propuesto que la adición de Mg y óxidos lantánidos favorecen la gasificación del carbón, y que cuando se añade un agente dopante (Sn, Ge) se evita la formación del carburo de níquel, que es el precursor de la formación de coque. Debido a los bajos costes y a su simplicidad, el método de impregnación es el más usado tradicionalmente para sintetizar catalizadores. Sin embargo, la incontrolabilidad de la morfología y del tamaño de las partículas de fase activa hace necesaria la búsqueda de nuevos métodos que controlen estos parámetros. La síntesis de nanopartículas mediante diferentes métodos, como el del poliol [3], permiten controlar estos parámetros de forma bastante precisa. En este trabajo se estudia como influye el método de preparación y la adición de Sn sobre un catalizador de Ni/Al_2O_3-MgO-CeO_2 preparado por dos métodos: impregnación de una sal precursora e impregnación de nanopartículas preparadas por el método del poliol.

EXPERIMENTAL

Se han preparado cuatro catalizadores con un 5% de fase activa Ni y NiSn mediante impregnación e impregnación de nanoparticulas obtenidas por el método del poliol sobre un soporte Al_2O_3-MgO-CeO_2. Los catalizadores basados en nanoparticulas fueron calcinados a 300ºC durante una hora y los otros a 700ºC durante 12 h. Los sólidos han sido caracterizado mediante DRX, TG, TEM, TPR, XPS y BET. Los test catalíticos han sido llevados a cabo a 350ºC, una relación molar agua/metanol=2 y 8000 $mL.g^{-1}.h^{-1}$ durante 24 h. Los sólidos basados en nanopartículas han sido activados a 350ºC durante una hora en una corriente de H_2 (50% v/v) disuelto en inerte, y los catalizadores tradicionales han sido activados en las mismas condiciones pero a 750ºC. Para elucidar el mecanismo de adsorción de los reactivos sobre los catalizadores se ha seguido la

reacción mediante DRIFTS. Los sólidos han sido caracterizados post-reacción mediante análisis elemental de carbono y TPD/TPO.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de DRX muestran la presencia de las fases $MgAl_2O_4$ y CeO_2 en el soporte. Las fases correspondientes a Ni y NiSn no se observan en los catalizadores basados en nanoparticulas debido a la elevada dispersión. Según los datos de TPR, la reducibilidad de los catalizadores basados en nanopartículas es completa sobre 300-400ºC, que corresponde a nuestra temperatura de reacción. Los datos obtenidos por XPS indican que las nanopartículas se encuentran reducidas y están rodeadas por una capa de NiO, lo cual está de acuerdo con la bibliografía [4]. En cambio, los catalizadores tradicionales presentan picos de reducción entre 400 y 800ºC, que indican la formación de compuestos intermedios menos reducibles entre el Ni y el soporte. Los datos de actividad muestran que los catalizadores basados en nanopartículas presentan mayor rendimiento de H_2 que sus homólogos de impregnación. En el caso de las nanopartículas NiSn, el rendimiento va disminuyendo progresivamente hasta igualarse al de NiSn_impregnación (figura 1). Este hecho podría ser explicado considerando que las nanopartículas NiSn están rodeadas por una película muy delgada de NiO que cuando se reduce forma pequeñas partículas de Ni que se van desactivando en la atmósfera de reacción. La adición de Sn disminuye el rendimiento de hidrógeno, pero también evita la formación de carbón. La mayor cantidad de carbón formada en el catalizador Ni_impregnación respecto al Ni_nanopartícula podría estar relacionada con el tamaño cristalino del Ni.

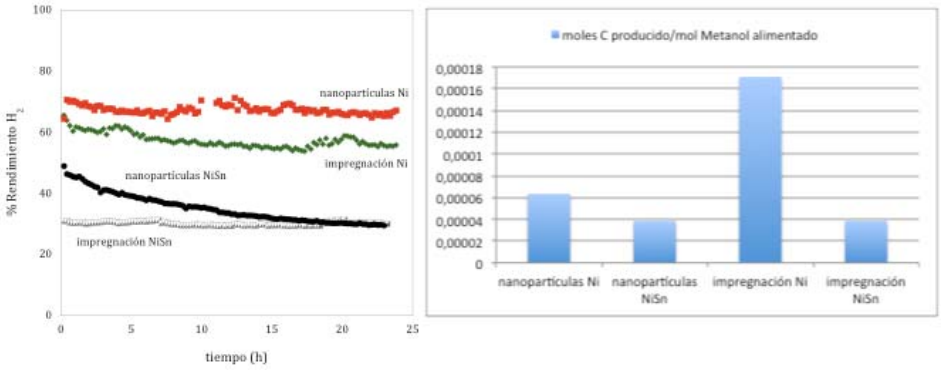


Figura 1. Rendimiento de hidrógeno y formación de especies carbonáceas

CONCLUSIONES

Se han estudiado 4 catalizadores con fase activa Ni y NiSn mediante impregnación de una sal precursora e impregnación de nanopartículas obtenidas por el método del poliol. Los catalizadores basados en nanopartículas son más activos hacia la producción de hidrógeno cuando se compararan con sus homólogos. La adición de Sn y el tamaño cristalino del Ni influyen en la formación de carbón.

BIBLIOGRAFÍA

[1] Y. Kalinci, A. Hepbasli, I. Dincer, *Int. J. Hydrogen Energy*, 34 (2009) 21, 8799-8817

[2] A. Penkova et al., *Appl. Cat. A: General*, 392 (2011) 1-2, 184-91

[3] C. Viau et al., *Scripta mater.*, 44 (2001) 2263-2267

[4] M. Vázquez et al., *Physica B*, 354 (2004) 71-79

CATALIZADORES DERIVADOS DE $LaCoO_3$ MODIFICADOS CON RUTENIO PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE REFORMADO OXIDATIVO DE DIÉSEL

N. Mota [1], M.C. Álvarez-Galván [1], R.M. Navarro [1], S.M. Al-Zahrani [2], J.L.G. Fierro [1]

[1] *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), C/ Marie Curie 2, 28049 Madrid*
[2] *Chem. Eng. Dpt., College of Engineering, King Saud University, Kingdom of Saudi Arabia*
noelia.mota@icp.csic.es

INTRODUCCIÓN

Los óxidos mixtos tipo perovskita (ABO_3), tales como $LaCoO_3$, constituyen una alternativa atractiva como precursores de catalizadores para el reformado de hidrocarburos pesados, ya que estos sistemas, bajo condiciones de reformado, dan lugar a la formación de partículas metálicas de cobalto muy dispersas sobre una matriz de óxido de lantano, con elevada actividad para la producción de hidrógeno y resistentes a la desactivación por coque y azufre [1]. Con el propósito de mejorar la actividad y selectividad de los catalizadores derivados de precursores $LaCoO_3$, se pueden introducir modificaciones estructurales y electrónicas mediante la sustitución parcial del catión Co por otros elementos de transición [2]. Entre los metales de transición, el Ru es un candidato adecuado para llevar a cabo la sustitución parcial del Co, ya que es un elemento que presenta una elevada actividad en el reformado de hidrocarburos pesados [3]. Teniendo en cuenta este escenario, el objetivo de este trabajo es el estudio de la influencia de la sustitución parcial del Co por Ru en las propiedades fisicoquímicas de precursores $LaCo_{1-x}Ru_xO_3$ (x = 0,01, 0,05 o 0,1) y sobre la actividad de los catalizadores derivados de estos sistemas en el reformado oxidativo de diésel para la producción de hidrógeno.

EXPERIMENTAL

Los precursores perovskita se sintetizaron utilizando el método sol-gel de los citratos modificado. La resina resultante se secó a 573 K y se calcinó a 1023 K durante 4 h. Las muestras se caracterizaron por TXRF, XRD, TPR, XPS e isotermas de adsorción-desorción de N_2. Las medidas de actividad en la reacción de reformado oxidativo de diésel se realizaron usando 100 mg de catalizador en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica a 1023 K, posteriormente a una etapa de activación (10% H_2/N_2 a 973 K 1 h). Los reactivos se alimentaron con una relación molar de $H_2O/O_2/C$ = 3/0,5/1. El flujo de gas se mantuvo en 75 ml_N/min (*GHSV* = 20000 h^{-1}).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos a partir de la caracterización fisicoquímica de los precursores perovskita $LaCo_{1-x}Ru_xO_3$ señalan diferencias en: estructura cristalina, tamaño medio de cristal, reducibilidad y exposición superficial de las fases activas de Co y Ru en los catalizadores derivados. Los perfiles de DRX (Figura 1.1) indican que, en todos los precursores estudiados, se puede observar la estructura perovskita con

elevado grado de cristalinidad y homogeneidad. La sustitución parcial del Co por Ru produce una modificación estructural relevante del precursor perovskita $LaCoO_3$ al aumentar el grado de sustitución de Co, observándose la desaparición del doblete típico de la estructura perovskita con simetría romboédrica y un desplazamiento significativo de las líneas de difracción a valores inferiores del ángulo 2θ. Además, como se puede ver en la Figura 1.2, la incorporación de Ru da lugar a un descenso del diámetro medio de partícula y a un incremento del área superficial. En cuanto a la exposición superficial de fases activas en los catalizadores activados, determinada por XPS (Figura 1.3), se observa que el aumento en la sustitución parcial del Co por Ru conlleva un aumento de las fases metálicas activas en superficie. Los resultados de actividad catalítica en las primeras 12 horas de reacción (Figura 1.3) indican que los catalizadores con Ru presentan una capacidad superior respecto al precursor de referencia $LaCoO_3$ para extraer hidrógeno de las moléculas contenidas en el combustible diésel. De la combinación de los datos de actividad y caracterización fisicoquímica, se observa que existe una relación entre la actividad catalítica y el grado de exposición superficial de las fases activas. De esta forma, parece ser que las modificaciones estructurales en la celda unidad de los precursores perovskita y el tamaño menor de los cristales de perovskita provocados por la sustitución de Co por Ru influyen notablemente en la exposición superficial de las fases activas y la interacción de éstas con el soporte, modificando consecuentemente la actividad de los catalizadores derivados en la reacción de reformado.

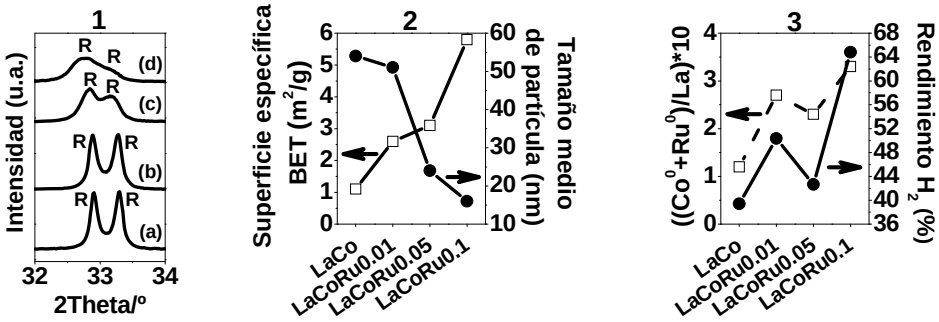


Figura 1. 1 Difractogramas de los precursores calcinados (a: LaCo, b: $LaCoRu_{0,01}$, c: $LaCoRu_{0,05}$, $LaCoRu_{0,1}$; R: $LaCoO_3$ romboédrica); 2 Superficie específica BET y tamaño medio de partícula de los precursores calcinados; 3 Exposición superficial de fases activas y rendimiento a hidrógeno.

CONCLUSIONES

La sustitución parcial del Co por Ru en el precursor perovskita $LaCoO_3$ da lugar a modificaciones en la estructura cristalina, tamaño medio de cristal y área superficial. Los catalizadores derivados de los precursores $LaCo_{1-x}Ru_xO_3$ presentan un mejor comportamiento catalítico para la producción de hidrógeno por reformado oxidativo de diésel que parece estar relacionado con una mayor dispersión de las fases activas de Co y Ru.

BIBLIOGRAFÍA

[1] R.M. Navarro, M.C. Álvarez-Galván, J.A. Villoria, I.D. González-Jiménez, F. Rosa, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. B Environ.*, 73 (2007) 247.

[2] M.A. Peña, J.L.G Fierro, *Chem. Rev.*, 101 (2001) 1981.

[3] N. Mota, R.M. Navarro, M.C. Álvarez-Galván, S.M. Al-Zahrani, J.L.G. Fierro, *J. Power Sources*, Article in Press.

COMBINACIÓN DE REFORMADO DE METANO CON CO_2 Y CON VAPOR DE AGUA SOBRE Ni/SiO_2-La_2O_3 EN REACTOR DE MEMBRANA

C. Mateos-Pedrero[1], M. A. Soria[1], A. Guerrero-Ruiz[2], I. Rodríguez-Ramos[1]
D. Baudoin[3], C. Thieuleux[3], C. Copéret[3, 4]

[1]*Instituto de Catálisis y Petrol., CSIC, Marie Curie 2, 28046 Madrid, España*
[2]*Dpto. Q. Inorgánica y Técnica, UNED, Senda del Rey 9, 28040 Madrid España*
[3]*Université de Lyon, Institut de Chimie de Lyon, F-69616 Villeurbanne Cedex, Francia*
[4] *Departamento de Química, ETH Zúrich, CH-8093 Zúrich, Suiza*
Email de contacto: cmpedrero@icp.csic.es

INTRODUCCIÓN

La reacción de reformado seco (DR) de metano es una alternativa interesante al reformado con vapor de agua (SR) debido a que es posible obtener relaciones H_2/CO más bajas, las cuales son más adecuadas para obtener hidrocarburos de cadena larga [1]. Al ser un proceso muy endotérmico, se requieren altas temperaturas (800-1000ºC) para alcanzar niveles altos de conversión, lo cual produce la desactivación del catalizador por deposición de coque y supone un mayor coste energético. Los catalizadores de Ni son los más utilizados en DR pese a ser propensos a depositar carbón lo cual provoca su desactivación [2]. Cuando se combina el DR con el SR se puede reducir la formación de coque, debido a la oxidación de las especies precursoras de deposición de carbón, y modular la relación H_2/CO [3]. La deposición de coque también puede ser reducida trabajando a temperaturas más bajas lo cual además reduciría el gasto energético del DR. Desde este punto de vista, el uso de un reactor de membrana permitiría obtener mayores conversiones a menores temperaturas al desplazar el equilibrio por la eliminación de uno de los productos (H_2). En este sentido, la presente contribución muestra resultados relativos al efecto de la adición de H_2O (DR-SR) junto con el empleo de un reactor de membrana sobre la actividad y la estabilidad de un catalizador de Ni en la reacción DR a baja temperatura.

EXPERIMENTAL

El catalizador Ni/La_2O_3-SiO_2 (1.05% Ni, 2.1% La) fue preparado por impregnación sucesiva a humedad incipiente, con disoluciones acuosas de $La(NO_3)_3$ y de $Ni(NO_3)_2$ con una calcinación intermedia a 600ºC. El tamaño de las partículas de Ni en el catalizador reducido es de 2.2 nm (TEM, quimisorción de H_2) En la preparación de la membrana de Pd, se utilizó como soporte un acero inoxidable poroso comercial (Mott Corporation; grado 0,2 µm) cuya superficie externa fue recubierta con una fina capa de ZrO_2 (*coating*). La deposición electrolítica de una capa de Pd (17 µm, SEM) sobre este soporte se realizó mediante el método de *electroless plating*. Los ensayos catalíticos (50 mg de catalizador, 100 mL/min, 400-500ºC) fueron realizados en un reactor convencional (RC) de lecho fijo y en un reactor de membrana (RM). La composición (relación molar) de la alimentación fue: CH_4:CO_2:H_2O:He= 1:1:0:8 (DR), 1:1:0.2:0.78 (DR-SR). El H_2 permeado por la membrana de Pd se arrastró con una corriente de He

(100 mL/min). Antes de cada ensayo de actividad, el catalizador fue reducido a 500ºC, 2h con una mezcla de H_2 en He al 25% (100 mL/min).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el intervalo de temperaturas analizado se observó que: (i) en ausencia de H_2O: (Tabla1), $XCO_2 > XCH_4$ y la relación $H_2/CO < 1$, lo cual se debe a que en este rango de temperatura la reacción RWGS, al ser menos endotérmica que el DR, está favorecida termodinámicamente; (ii) en presencia de H_2O: $XCH_4 > XCO_2$ y la relación $H_2/CO > 1$. En este caso, la reacción de desplazamiento del gas de agua, WGS ($CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$), es predominante debido a su carácter exotérmico en relación a las reacciones de reformado y RWGS. Cabe indicar que la adición de H_2O resulta en una mejora de la estabilidad, aunque el catalizador de Ni aún sufre desactivación.

Tabla 1.Combinación de DR-SR de metano en RC: Conversión de CH_4, CO_2 y relación molar H_2/CO a 400, 450 y 500ºC sobre (1.05)Ni/La_2O_3-SiO_2.

Alimentación	400ºC			450ºC			500ºC		
CH_4:CO_2:H_2O	XCH_4	XCO_2	H_2/CO	XCH_4	XCO_2	H_2/CO	XCH_4	XCO_2	H_2/CO
1:1:0	3.3	9.7	0.43	9.0	15.1	0.56	17.6	20.3	0.63
1:1:0.2	4.4	3.0	1.91	9.2	5.5	1.31	19.7	10.1	1.16

El empleo del RM permite aumentar la actividad catalítica (Fig. 1), cualquiera que sea la temperatura y la composición de la alimentación (con o sin H_2O). Además, la combinación DR-SR se refleja en una mejora considerable de la conversión, a cualquiera de las temperaturas estudiadas y en ambos reactores, RC y RM (Fig. 1). No obstante, este efecto ocurre en menor medida a más alta temperatura y en el RM (Fig. 1). Esto podría explicarse si consideramos la reacción de descomposición del metano ($CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2$). Dicha reacción estaría favorecida a temperaturas altas, debido a su carácter endotérmico, y además en el RM por el desplazamiento del equilibrio hacia los productos como resultado de la eliminación del H_2 del medio de reacción.

Dos reacciones pueden conducir a la producción de coque: el craking del metano y la reacción de Boudouard. La última, asociada al CO y que conduce a la producción de CO_2, está favorecida a bajas temperaturas. En estas condiciones el aumento de estabilidad debido al agua se podría explicar por la reacción de WGS, lo que consumiría CO limitando la reacción de Boudouard.

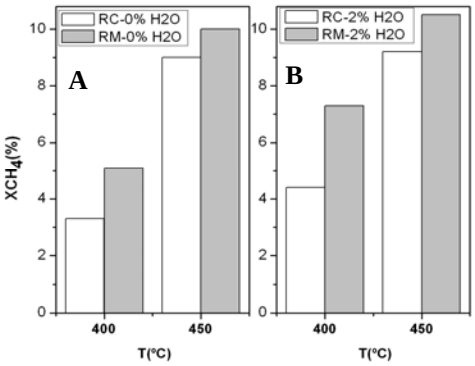


*Fig. 1. Efecto del RM sobre la conversión de metano: (**A**) DR y (**B**) DR-SR*

Nuestro estudio muestra que la adición de una pequeña cantidad de H_2O (2% vol.) aumenta la actividad y la estabilidad del catalizador de Ni en DR a baja temperatura. La combinación con el RM conduce a un aumento, aún más notable, de las actividades..

BIBLIOGRAFÍA

[1] M.M.V.M. Souza, D.A.G. Aranda, M. Schmal, J. Catal., 204 (2001) 498.
[2] J.R. Rostrup-Nielsen, J.H. Bak Hansen, J. Catal., 144 (1993) 38.
[3] S. Özkara-AydInoglu, Int. J. Hydrogen Energy, 35 (2010) 12821.

REFORMADO DE BIOETANOL SOBRE COBALTO SOPORTADO EN ZnO OBTENIDO A PARTIR DEL RECICLADO DE RESIDUOS PROCEDENTES DE LA INDUSTRIA DEL JUGUETE

J.F. Da Costa-Serra[1], J. Carratalá[2], L. Rey[2], R. Beneito[2], A. Chica[1,*]

[1]Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Universidad Politécnica de Valencia, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los naranjos s/n, 46022 Valencia, España
[2]Instituto Tecnológico del Juguete, Avda. de la Industria 23, Alicante, España
**achica@itq.upv.es, Teléfono: +34 963877000-78508, Fax: +34 963877809*

INTRODUCCIÓN

La futura escasez de combustibles fósiles y la contaminación asociada a sus usos hacen necesario el desarrollo de nuevas alternativas energéticas más limpias y sostenibles. El hidrógeno podría ser una buena opción [1,2], debido a su bajo impacto ambiental (no produce contaminantes, solo agua) y su elevado contenido energético. Sin embargo, el beneficio ecológico que se deriva de su uso solo podrá conseguirse si el hidrógeno es generado a partir de fuentes de energía renovables, como por ejemplo la biomasa, y más concretamente de bioetanol. La producción eficiente de hidrógeno a partir de bioetanol está muy ligada al tipo de catalizador empleado. Sin embargo, los estudios de sostenibilidad energética se han centrado más en la búsqueda precursores de hidrógeno renovable que en el desarrollo de catalizadores preparados a partir de materias reciclables ("renovables"). En el presente estudio mostramos por primera vez la producción de hidrógeno a partir de bioetanol utilizando un catalizador de Co soportado sobre un ZnO que proviene del reciclado de escorias procedentes de ciertos residuos generados en la industria juguetera. Las características especiales de este óxido reciclado preparado en el Instituto Tecnológico del Juguete de Alicante (AIJU), ha permitido desarrollar un material con interesantes propiedades catalíticas que hace que el proceso global de producción de hidrógeno resulte ahora más sostenible.

EXPERIMENTAL

Se emplearon dos tipos de ZnO como soportes, uno comercial, de la empresa Fluka (ZnO-F), y otro reciclado, preparado por AIJU (ZnO-A). El ZnO reciclado procede de residuos generados en ciertos procesos productivos del sector juguetero, como son las escorias de fundición de zámak, lodos de vibrado y lodos de tratamientos físico-químicos de líneas de galvano. La incorporación de Co en ambos soportes se llevó a cabo por impregnación húmeda a volumen de poro a un 20 % en peso, mediante una disolución acuosa de $Co(NO_3)_2$ $6H_2O$. La reacción de reformado se realizó en un reactor continuo de lecho fijo a presión atmosférica, relación H_2O/etanol de 13 y un rango de temperaturas que varió entre 673 K y 873 K. La cristalinidad de las muestras se probó por difracción de rayos X, su morfología se determinó por microscopia electrónica de barrido (SEM), el área BET se determinó por adsorción-desorción de N_2 y la reducibilidad del Co se estudió por TPR.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se puede ver el la Figura 1 el catalizador 20Co/ZnO-A presenta los mejores resultados de conversión y selectividad a H_2. Los resultados de TPR (Figura 3) muestran una mayor interacción de las partículas de Co con el ZnO reciclado, lo que podría estar relacionado con el menor tamaño de las partículas metálicas del Co soportado determinado por quisorción y difracción de rayos X. Esto menores tamaños de partícula estarían relacionados con la presencia de un mayor número de centros activos, y por tanto con la mayor actividad que presenta la muestra 20Co/ZnO-A. Junto al tamaño de partícula, los buenos resultados que se han obtenido, también podrían explicarse teniendo en cuenta la mayor area superfcial y composición química característica que presenta el ZnO procedente del proceso de reciclado (ZnO-A).

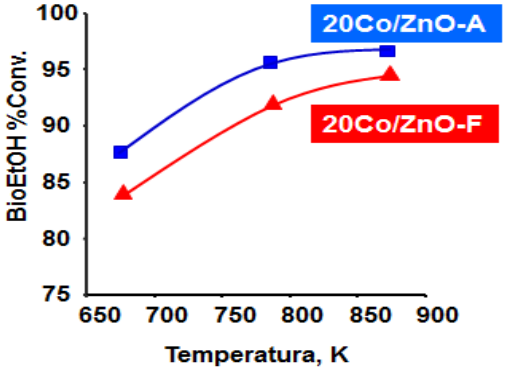


Figura 1. *Conversión de Bioetanol.*

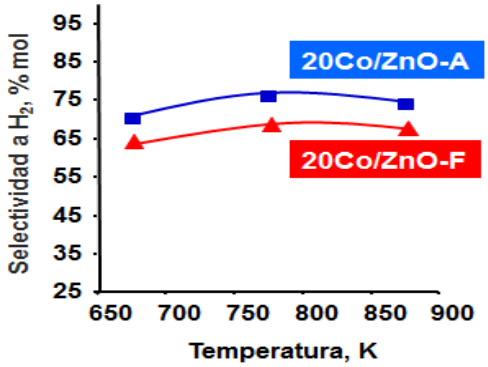


Figura 2*. Selectividad a H_2.*

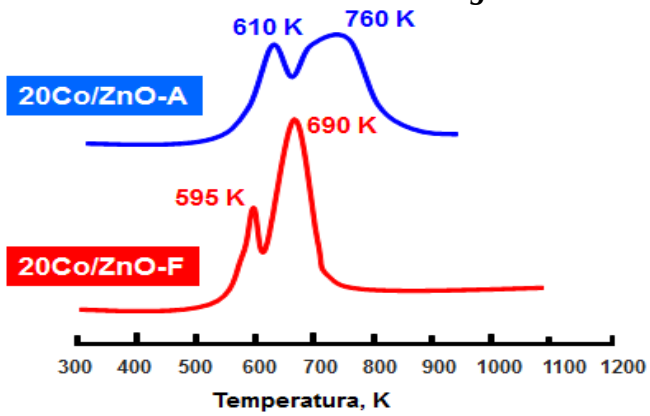


Figura 3. *TPR de los catalizadores estudiados en el reformado de bioetanol.*

CONCLUSIONES

Se ha diseñado un nuevo proceso de producción ZnO a partir de residuos generados en algunos procesos productivos del sector juguetero. El uso de este ZnO reciclado como soporte de Co ha permido preparar un catalizador de reformado de bioetanol de alta actividad y selectividad en la producción de hidrógeno. Esta es la primera vez que se describe un proceso de producción de hidrógeno donde tanto la materia prima (bioetanol) como el soporte del catalizador (ZnO) son de naturaleza "renovable".

BIBLIOGRAFÍA

[1] P.G. Gray, M.I. Petch, Platinium Metals Rev. 44, 108 (2000).
[2] G. Huber, S. Iborra, Corma, Chem Rev. 106 (2006) 4044-98.
[3] J.F. Da Costa-Serra, R. Guil-López, A. Chica. Int. J. of Hydrogen Energy 35, 6709 (2010).

DESACTIVACIÓN DE CATALIZADORES BIFUNCIONALES DE $Cu/ZnO/Al_2O_3$ Y ZEOLITA HZSM-5 TRATADA CON ALCALI EN EL REFORMADO CON VAPOR DE DIMETIL ETER.

J. Vicente, A. Remiro, L. Oar-Arteta, B. Valle, J. Ereña, A.G. Gayubo

Dpto. Ingeniería Química, Universidad del País Vasco, Apartado 644, 48080 Bilbao
jorge.vicente@ehu.es

INTRODUCCIÓN

El reformado con vapor de DME (DME SR) es una alternativa prometedora para producir H_2 ya que permite obtenerlo de forma sostenible y a baja temperatura, entre otras ventajas [1]. El DME SR es un proceso endotérmico con dos etapas en serie: la hidrólisis de DME a metanol (MeOH) sobre una función ácida, etapa limitante del proceso, y el posterior reformado del MeOH sobre una función metálica, normalmente basada en Cu y muy susceptible de sufrir sinterización [2]. Por ello ha aumentado el interés por materiales de alta acidez [3], como la zeolita HZSM-5, que permitan alcanzar altos niveles de conversión a menor temperatura. La acidez del catalizador y las condiciones de reacción juegan un papel importante en la estabilidad del catalizador ya que pueden prevenir tanto la deposición de coque como la sinterización de la fase metálica. El objetivo de este trabajo es analizar el efecto de la acidez del catalizador y de las condiciones de operación (temperatura, presión parcial DME, relación vapor/DME (S/DME), tiempo espacial) sobre la desactivación, en el DME SR, de catalizadores bifuncionales de $Cu/ZnO/Al_2O_3$ – HZSM-5 modificada con álcali.

EXPERIMENTAL

El catalizador bifuncional se prepara por mezcla física húmeda de iguales proporciones másicas de función metálica $Cu/ZnO/Al_2O_3$ (45/45/10), denominada CZA, y zeolita HZSM-5 (SiO_2/Al_2O_3=30) sin tratar, denominada Z30, y modificada mediante tratamiento alcalino, denominada ATZ30 [4]. Las propiedades de los catalizadores frescos y desactivados se han estudiado mediante adsorción-desorción de N_2, DSC-TPD de NH_3, TPR y quimisorción por pulsos de N_2O. El contenido de coque depositado se ha cuantificado por análisis de la corriente de gases producidos en los experimentos de TPO. Los ensayos cinéticos se han llevado a cabo en un reactor de lecho fluidizado isotermo conectado en línea a un cromatógrafo de gases MicroGC Agilent 3000A para el análisis de los productos de reacción. Las condiciones de operación han sido: temperatura entre 225–325 ºC, tiempo espacial hasta 0.60 $g_{catalizador}\cdot h/g_{DME,}$ presión parcial de DME entre 0.08 a 0.22 bar, relación S/DME hasta 6. Previo al reformado, los catalizadores se han reducido a 300 ºC en una corriente de H_2 al 10 % en volumen.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se observa una progresiva pero lenta desactivación del catalizador CZA/ATZ30 (Figura 1), que es debida a la deposición de coque, ya que los resultados de quimisorción no revelan sinterización de la fase metálica durante la reacción. El descenso de la conversión es más notable al aumentar la temperatura, P_{DME} y acidez del catalizador así como al disminuir la relación S/DME y tiempo espacial. El seguimiento

de la señal de CO_2 en los ensayos de TPO (Figura 2) revela la presencia de dos tipos de coque, coque depositado en los centros metálicos (que quema a baja temperatura, ~ 200 ºC) y coque depositado en la interfase entre los centros metálicos y la fase ácida (que quema a ~ 375 ºC) [5]. La deposición preferente de coque sobre los centros metálicos sostiene la hipótesis de que éste proviene principalmente del metanol.

Para el catalizador de zeolita de elevada acidez (CZA/Z30) y a elevada temperatura (> 300 ºC), tras un periodo de inducción inicial con lenta desactivación se produce un descenso apreciable en la producción de H_2 (Figura 1), en paralelo con la formación de hidrocarburos (HC) provenientes de la transformación de metanol sobre la función ácida. Este resultado es coherente con el mecanismo del pool de HC (C_{5-}) propuesto para la transformación de metanol sobre materiales ácidos de tamaño de poro pequeño [6]. El periodo de inducción disminuye al aumentar la temperatura y la acidez del catalizador. El contenido de coque depositado (Figura 2) aumenta en condiciones de formación apreciable de HC, siendo mayoritario el pico de alta temperatura, lo que indica que en este caso es importante la formación de coque sobre los centros ácidos e interfase a partir de precursores como el etileno o propileno (HC mayoritarios).

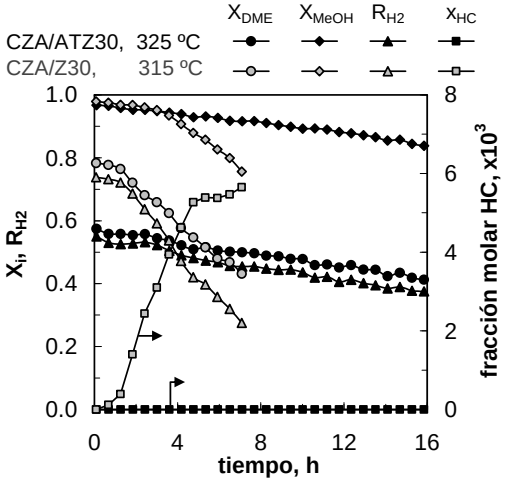


Figura 1. Conversión de DME y MeOH, rendimiento H_2 y fracción molar de HC para CZA/Z30 y CZA/ATZ30 (S/DME=3, P_{DME}= 0.13 bar, W/F= 0.135 h).

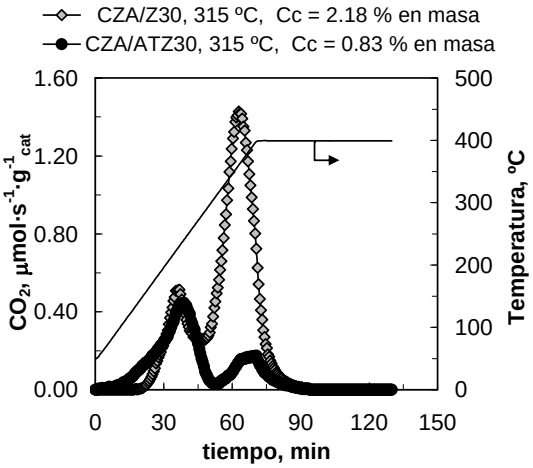


Figura 2. Curvas TPO del coque depositado sobre CZA/Z30 y CZA/ATZ30 a 315 y 325 ºC, respectivamente (S/DME= 3, P_{DME}= 0.13 bar y W/F= 0.135 h).

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha realizado con la financiación del Ministerio de Educación y Ciencia (Proyecto CTQ2009-13428).

BIBLIOGRAFÍA

[1] D. Feng, Y. Zuo, D. Wang, J. Wang, *Chinese J. Chem. Eng.*, 17 (2009) 64-71.
[2] K. Takeishi, H. Suzuki, *Appl. Catal. A:* 260 (2004) 111-117.
[3] T.A. Semelsberger, K.C. Ott, R.L. Borup, H.L. Greene, *Appl. Catal. A*, 309 (2006) 210-223.
[4] A.G. Gayubo, A. Alonso, B. Valle, A.T. Aguayo. J. Bilbao, *Appl. Catal. B.*, 97 (2010) 229-306.
[5] N. Martin, M. Viniegra, R. Zarate, G. Espinosa, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43 (2004) 1206-1210.
[6] A.T. Aguayo, A.G. Gayubo, R. Vivanco, A. Alonso, J. Bilbao, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44 (2005) 7279-7286.

REFORMADO PARCIAL DEL COQUE EN EL REGENERADOR DEL FCC PARA EL USO DE RESIDUOS ULTRAPESADOS

A. Corma*[1], L. Sauvanaud[1], E. Doskocil[2], G. Yaluris[2]

[1] *Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC, Universidad Politécnica de Valencia, Avda. de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, España*
[2] *BP Products North America Inc., 150 West Warrenville Rd, Naperville, IL 60563, USA*
acorma@itq.upv.es

INTRODUCCIÓN

El procesamiento de fracciones de alto punto de ebullición del crudo (comúnmente llamado residuo, o fondo del barril), proporcionando combustibles de alto valor añadido (gasolina, diesel, queroseno), es de vital importancia para las refinerías. Estas fracciones suelen contener una cantidad importante de contaminantes como Carbon Conradson y metales, azufre, nitrógeno y oxigeno en forma de compuestos orgánicos [1]. En el proceso de FCC se suele introducir con el alimento tradicional (gasóleo de vacío) una proporción de residuo, que viene limitada por los efectos deletéreos de los metales sobre el catalizador, de la perdida de conversión ocasionada por los compuestos orgánicos nitrogenados, pero sobre todo por el aumento del rendimiento a coque causado por la presencia de Carbon Conradson. Varias estrategias se emplean para trabajar con alto rendimiento a coque: el uso de enfriadores de catalizador o promoviendo la combustión parcial del coque, generando CO que se puede quemar a CO_2 en un reactor separado sin daños al regenerador de FCC [2]. Sin embargo, estos métodos solo pueden remover una cantidad limitada de calor, lo que limita la cantidad de residuo que se puede procesar en el FCC. Sería pues de gran interés remover coque del catalizador por otros medios. En algunos procesos de coquización se reforma con vapor a alta temperatura el carbón (coque) producido en la reacción de craqueo térmico del residuo, según la estoechiometria:

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2 \qquad \Delta H = +131 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (1)$$

Además de ser endotérmica, esta reacción tiene la ventaja de producir hidrógeno que se puede usar en otros procesos de refino. En la ausencia de catalizadores, este reformado se lleva a cabo a temperaturas de 850 a 950ºC, muy por encima de las temperaturas usadas en el regenerador del FCC, aunque el equilibrio termodinámico (en las condiciones del regenerador del FCC) permitiría llevar a cabo la operación a partir de 650ºC. Por lo tanto, es de vital importancia identificar y estudiar catalizadores para el reformado de coque. Estos catalizadores deben además no perturbar la operación de craqueo catalítico, o, idealmente, también tendrían actividad para el craqueo catalítico.

EXPERIMENTAL

Se han utilizado un catalizador de equilibrio de FCC, impregnado con varios metales (Mn, Ce, Ti, La, Zn) y un oxido mixto de magnesio-aluminio, cuya síntesis viene detallada en [3] como potenciales catalizadores de reformado de coque.

El coque sobre el catalizador se ha generado en un equipo MAT procesando bien un gasóleo de vacío (0.3% Carbon Conradson), bien un residuo atmosférico (8% Carbon Conradson) a una temperatura de 530ºC, un tiempo de contacto de 30 segundos y una relación catalizador a alimento de 3.

Los catalizadores coquizados por el procedimiento MAT se han probado en un proceso de reformado en lecho fijo con las siguientes condiciones de operación: 750ºC, 20 minutos de tiempo de contacto y 90kPa de vapor de agua.

RESULTADOS

Al remover parte de coque y ser una reacción endotérmica, el reformado de coque modifica radicalmente el balance de calor en el FCC. A medida que aumenta la cantidad de Carbon Conradson en el alimento, el rendimiento a coque aumenta y es necesario remover una mayor parte por reformado para mantener la temperatura del regenerador dentro de límites aceptables. Se calcula que la cantidad de coque a eliminar por reformado estaría situada en torno a 25-40% del coque total con un Carbon Conradson del alimento variando entre 5 y 20.

En la tabla 1 se detallan conversiones y selectividades en el reformado con vapor de algunos catalizadores coquizados. La impregnación de metales, por ejemplo 2% peso de Mn, permite incrementar la conversión de coque por reformado. Los óxidos mixtos de magnesia-alúmina presentan conversiones superiores, además de una relación CO_2 a CO más alta que con el catalizador de equilibrio, indicando una notable actividad hacia la reacción de Water-Gas-Shift.

Tabla 1. Actividad y selectividad en el reformado de coque con vapor. La conversión y selectividad se expresan en % del coque depositado sobre el catalizador

Catalizador		Ecat	Ecat-Mn	Ecat	HT
Alimento para coquizar		VGO		Residuo	
coque / catalizador (% peso)		1.2	1.3	3.5	3.8
conversión de Coque		**12**	**18**	**10**	**33**
Selectividad	CO	9	9	7	10
	CO_2	2	8	2	22

BIBLIOGRAFÍA

[1] T.E. Swaty; *Hydrocarbon Processing* 84 (9) (2005) 35
[2] R. Sadeghbeigi, Handbook of Fluid Catalytic Cracking, Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 1995, p 154
[3] P. O'Connor, P.Y. Yung, A. Corma, J.E. DeGraaf, E.P.H. Rautiainen, WO patent nº 2007/082629, to Albermarle Netherlands BV.

CATALIZADORES COPRECIPITADOS Ni-Al-Mg MODIFICADOS CON Cu O Co PARA EL REFORMADO DE LÍQUIDOS DE PIRÓLISIS DE BIOMASA EN REACTORES DE LECHO FIJO Y LECHO FLUIDIZADO

J. Remón, M. Oliva, J. Ruiz, J. Arauzo, L. García

Dpto. de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), Universidad de Zaragoza, 50018 Zaragoza
Email: luciag@unizar.es

1. INTRODUCCIÓN

La producción de H_2 para ser utilizado como combustible en sistemas de alta eficiencia energética o como sustituto de los combustibles fósiles tradicionales, con la consiguiente eliminación de la emisión de gases contaminantes y de efecto invernadero, ha tomado una gran importancia en la sociedad actual. El principal problema para el desarrollo del H_2 como un combustible alternativo y sostenible es que sus métodos actuales de producción conllevan la emisión de prácticamente la misma cantidad de CO_2 y otros gases de efecto invernadero que la combustión tradicional de combustibles fósiles. La biomasa se propone como una energía alternativa que permite la producción de H_2 mediante procesos biológicos y termoquímicos. Dentro de éstos últimos se encuentran los líquidos de pirólisis, obtenidos tras someter a la biomasa a un proceso de pirólisis rápida. Estos líquidos pueden ser sometidos a un proceso de reformado catalítico para la producción de H_2 renovable.

2. EXPERIMENTAL

En el presente trabajo se ha estudiado el reformado de la fracción acuosa de líquidos de pirólisis con una relación de 7,6 mol H_2O/mol C y una fórmula empírica para los compuestos orgánicos C $H_{2,4}O_{0,7}$. Los líquidos de pirólisis, producidos a partir de madera de pino, fueron suministrados por BTG y obtenidos mediante la tecnología de cono rotatorio.

Se han utilizado catalizadores NiAlMg, NiAlMgCu y NiAlMgCo, preparados mediante coprecipitación y sometidos posteriormente a una etapa de secado y calcinación en una atmósfera de aire hasta una temperatura de 750 ºC durante 3 horas. La activación se realizó in situ previamente a la reacción a una temperatura de 650 ºC durante 1 hora en una mezcla de hidrógeno/nitrógeno (1/10). Los experimentos se llevaron a cabo en reactores de lecho fijo y de lecho fluidizado a 650 ºC y presión atmosférica. El reactor de lecho fijo consiste en un reactor de cuarzo de 9 mm de diámetro interno y una altura de lecho (catalizador/arena) de 25 mm. El reactor de lecho fluidizado está formado por un reactor tubular de cuarzo de 25,4 mm de diámetro interno y una altura de lecho (catalizador/arena) de 35 mm. La velocidad de fluidización fue 10 veces la velocidad mínima de fluidización.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En ambos reactores se utilizó la misma relación W/m_{org} (masa catalizador/caudal compuestos orgánicos) en torno a 4 g de catalizador min/g orgánicos y la misma velocidad espacial $G_{C1}HSV$ de entorno a 12000 h^{-1}. En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos después de dos horas de reacción.

Tabla 1. Resultados de reformado en reactores de lecho fijo y lecho fluidizado.

	NiAlMg L. Fijo	NiAlMgCu L. Fijo	NiAlMgCo L. Fijo	NiAlMg L. Fluid.	NiAlMgCu L. Fluid.	NiAlMgCo L. Fluid.
Rto Gas (g/g org)	0,129	0,157	0,238	0,116	0,134	0,131
Rto Líquido (g/g org)	0,802	0,750	0,703	0,834	0,909	0,974
Convers. C	50,46%	63,38%	88,82%	50,36%	55,62%	52,20%
Rto Gases (g/g org)						
H_2	0,0916	0,0930	0,1546	0,0576	0,0818	0,0694
CO	0,1728	0,1881	0,2182	0,1714	0,1753	0,1242
CO_2	0,5327	0,6744	1,1192	0,4667	0,5530	0,6112
CH_4	0,0122	0,0161	0,0091	0,0189	0,0187	0,0139

La tendencia general muestra que en ambos reactores, la introducción de Cu o Co como modificadores del catalizador Ni-Al-Mg, origina un aumento en el rendimiento de H_2, CO, CO_2 y conversión de carbono a gases. El catalizador modificado con Co proporciona el menor rendimiento a CH_4. En el reactor de lecho fijo, los mejores resultados y el menor rendimiento a CH_4 se obtuvieron con el catalizador modificado con Co.

Comparando ambos reactores para un mismo catalizador, se obtienen menores rendimientos a H_2, CO_2, CO, menor conversión de C a gases y mayores rendimientos a CH_4 cuando se utiliza el reactor de lecho fluidizado. Estos resultados se explican debido al peor contacto sólido-gas a causa del cortocircuito del gas reactivo en las burbujas del gas. Por lo tanto, los sólidos, la mayoría en la emulsión, están faltos de reactivo gaseoso.

4. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Gobierno de Aragón (Proyecto CTPP02/09) la financiación recibida.

5. BIBLIOGRAFÍA

[1] J.A. Medrano, M. Oliva, J. Ruiz, L. García, J. Arauzo. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 85, (2009), 214-225.

Influencia de la relación anatasa/rutilo en la desactivación de Rh/TiO_2 en la reacción de oxidación parcial de metano

C. Mateos-Pedrero[1], S. González Carrazán[2], M. A. Soria[1] y P. Ruiz[1]

[1]Université Catholique de Louvain, Louvain-la-Neuve, 1348, Bélgica
[2] Universidad de Salamanca, Salamanca, 37008, España
** silviag@usal.es*

INTRODUCCIÓN

La oxidación parcial de metano (POM) es un atractivo proceso para la producción de gas de síntesis (H_2 y CO), debido principalmente a que es ligeramente exotérmica y a que la relación H_2/CO en condiciones estequiométricas de POM es 2, que la convierte en ideal para su utilización en procesos industriales como el de Fischer-Tropsch. En la reacción de POM los catalizadores más frecuentemente utilizados son a base de Ni o de metales nobles. Entre estos últimos, el Rh ha mostrado una gran actividad y selectividad en POM [1]. Por otro lado, el TiO_2 es un material muy utilizado como soporte de numerosos catalizadores. Este trabajo tiene como objetivo el estudio de las propiedades físico-químicas y catalíticas de muestras de Rh soportado sobre dos TiO_2 comerciales diferentes en composición (anatasa-rutilo).

EXPERIMENTAL

En la síntesis de los catalizadores se utilizaron dos soportes comerciales TiO_2 (Degussa) que principalmente se diferencian en su relación anatasa/rutilo: el TiO_2-A (rico en anatasa) y TiO_2-R (rico en rutilo). Los catalizadores de Rh soportados (1 % p/p) se obtuvieron por el método de impregnación con una solución acuosa de $(NH_4)_3RhCl_6.3H_2O$ [1] y se denotan Rh/TiO_2-A y Rh/TiO_2-R. Los ensayos de actividad catalítica en la reacción POM se realizaron en un micro-reactor de lecho fijo a presión atmosférica utilizando 0,1g de catalizador. Antes de la reacción, los catalizadores se redujeron i*n situ* en flujo de H_2 a 600 ºC durante 3h. A continuación, el reactor se calentó desde 150 hasta 700ºC en las condiciones de reacción (5 vol.% CH_4, 2,5 vol.% O_2 y 92,5 vol.% N_2) con un flujo total de 100 ml min^{-1}.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de XRD (Tabla 1) muestran que el tratamiento térmico del catalizador (calcinación o reducción) produce una rutilización del soporte inicialmente rico en anatasa (TiO_2-A), con la consiguiente disminución de S_{BET} asociada a esta transición. De hecho ambos catalizadores de Rh presentan tras la calcinación y/o la reducción una composición similar en cuanto a la relación anatasa/rutilo (Tabla 1). En la Fig.1 se muestra la conversión en CH_4 (XCH_4) del catalizador Rh/TiO_2-R al aumentar la temperatura desde 400 hasta 700ºC y al enfriar el catalizador en la mezcla de reacción en sentido inverso (400-700ºC). Se observa una importante desactivación del catalizador en la etapa de enfriamiento, p.e. a 500º C: XCH_4 es de 39% en el orden de temperaturas crecientes, descendiendo hasta un 21% durante el enfriamiento (Fig. 1). Este fenómeno de histéresis no se detecta para el catalizador Rh/TiO_2-A. Asimismo, este catalizador exhibe una mayor actividad y selectividad en todo el rango de temperaturas explorado.

Tabla 1. Superficie específica, dispersión de Rh y resultados XRD para los catalizadores de Rh soportados.

[a]Muestra	S_{BET} m^2g^{-1}	Dispersión (%)	[b]D_{TiO2} (nm) Anatasa	Rutilo	% Anatasa	Fases detectadas
Rh/TiO_2-A F	17 (51)[c]	16	102	108	38 (85)[d]	Anatasa/Rutilo
Rh/TiO_2-A R	-	-	79	87	37	Anatasa/Rutilo
Rh/TiO_2-A T	-	-	59	85	30	Anatasa/Rutilo
Rh/TiO_2-R F	6 (8)	5	105	142	30 (30)[d]	Anatasa/Rutilo
Rh/TiO_2-R R	-	-	74	99	29	Anatasa/Rutilo
Rh/TiO_2-R U	-	-	92	100	80	Anatasa/Rutilo

[a]F=fresco, R=reducido, U=después del test ; [b]D=tamaño de cristal; [c] S_{BET} soporte; [d] % de anatasa en el soporte.

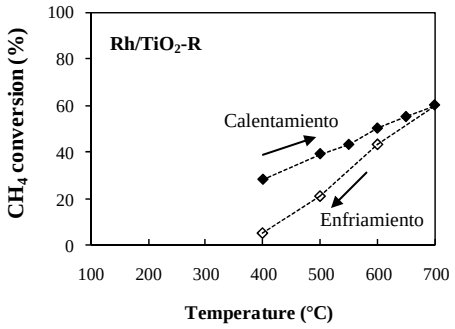


Fig.1: Conversión de CH_4 en función de la temperatura sobre el catalizador Rh/TiO_2-R

Los resultados XPS de ambos catalizadores frescos indican que en los mismos existe principalmente Rh metálico (BE $Rh3d_{5/2}$= 306.8-307.1 eV). Sin embargo después del test se observa la aparición de una segunda componente a mayor energía de enlace para el pico $Rh3d_{5/2}$ (aproximadamente a 308.8 eV), lo cual indica que algunas partículas de Rh se han reoxidado. Esta reoxidación ocurre en menor proporción sobre el catalizador Rh/TiO_2-A (60% del Rh permanece como Rh^0) mientras que en el catalizador Rh/TiO_2-R un 41% del Rh está como Rh^0. Así el fenómeno de histéresis se podría explicar teniendo en cuenta que un aumento de la temperatura facilitaría la sinterización de las partículas de Rh lo cual es más probable en el caso del catalizador Rh/TiO_2-R debido a su menor superficie específica y a su menor dispersión. Las partículas de Rh así formadas serían más difíciles de reducir y habría consecuentemente menor número de partículas de Rh metálico (que son las especies activas para la reacción POM a singas), lo cual explicaría la pérdida de actividad del catalizador Rh/TiO_2-R. Este fenómeno no parece afectar en la misma proporción al catalizador Rh/TiO_2-A, debido a su mayor superficie específica y dispersión del Rh. En resumen, la desactivación de catalizadores de Rh/TiO_2 en la reacción POM depende de la composición del TiO_2 de partida (relación de anatasa/rutilo), la cual parece influir en la dispersión y reducción de catalizadores de Rh, siendo favorecidas al emplear un TiO_2 rico en anatasa.

BIBLIOGRAFÍA

[1] C. Carrara, A. Roa, L. Cornaglia, E.A. Lombardo, C. Mateos-Pedrero, P. Ruíz, *Catal. Today* 133 (2008) 344.

TRANSFORMACIÓN DE CLOROMETANO EN OLEFINAS LIGERAS SOBRE UN CATALIZADOR DE ZEOLITA HZSM-5

M. Gamero, P. Pérez-Uriarte, E. Epelde, A. Ateka, A. T. Aguayo, J. Bilbao

Universidad del País Vasco, Departamento de Ingeniería Química, Bilbao, Apdo. 644, 48080 España
monicaangeles.gamero@ehu.es

INTRODUCCIÓN

La valorización de metano despierta un gran interés, con el objetivo de que el gas natural pueda sustituir al petróleo para la obtención de combustibles y materias primas de la industria petroquímica. Resultan prioritarios los procesos que permiten la valorización directa del gas natural, evitando los costes asociados a la valorización *vía* gas de síntesis [1]. Por ello, este trabajo se ha centrado en la transformación a olefinas (de interés creciente) de un haluro de metano como es el clorometano. La obtención de hidrocarburos por transformación de un haluro de metano ya fue estudiada junto con la transformación de metanol, en la propuesta original de la Mobil del proceso MTG (metanol a gasolina) poniendo de manifiesto una distribución de productos similares en ambos procesos sobre catalizadores en base a zeolita HZSM-5. La selectividad de olefinas C_2-C_4 aumenta al aumentar la relación Si/Al de la zeolita HZSM-5 como consecuencia de la atenuación de la acidez y menor capacidad de transferencia de hidrógeno mientras que la actividad del catalizador disminuye al aumentar dicha relación [2]. También se ha estudiado este proceso con otros catalizadores [3].

EXPERIMENTAL

El catalizador (CZ-80), se ha preparado con una zeolita HZSM-5 con relación SiO_2/Al_2O_3=80, aglomerada con bentonita (al 30 % en peso) y una carga inerte de alúmina (45 % en peso). La Tabla 1 resume las propiedades físicas y ácidas del catalizador. La estructura porosa se ha determinado mediante adsorción-desorción de N_2 (Micromeritics ASAP 2000). La acidez total y la distribución de fuerza ácida se ha determinado mediante el seguimiento de la adsorción-desorción de amoniaco por combinación de las técnicas de termogravimetría y de calorimetría diferencial de barrido [4], además, se ha determinado la relación de centros Brönsted/Lewis (Br/Lw) a 150 ºC analizando la intensidad de las bandas de absorción en la región 1400-1700 cm^{-1} del espectro FTIR de piridina adsorbida.

Tabla 1. Propiedades físicas y ácidas del catalizador.

Catalizador	S_{BET}, $m^2\ g^{-1}$	V_p, $cm^3\ g^{-1}$	Acidez total, mmol $NH_3\ g^{-1}$	Fuerza ácida, kJ $(mol_{NH3})^{-1}$	Br/Lw
CZ-80	203	0.468	0.187	100	0.77

Los experimentos se han llevado a cabo en un reactor de lecho fijo isotermo operando a presión atmosférica en el intervalo de temperaturas de 300-450 ºC, tiempos espaciales de hasta 12 (g catalizador) h $(mol_{CH2})^{-1}$ y tiempos de reacción de 4h. El HCl subproducto de la reacción queda retenido en dos lechos de adsorción situados tras el

reactor, compuestos por CaO (95 % en peso) y laponita (5 % en peso). Los productos libres de HCl, se analizan en continuo mediante un micro-cromatógrafo de gases (Varian 4900). Los productos se han agrupado en las fracciones de: clorometano, metano, olefinas C_2-C_4, parafinas C_2-C_4, fracción alifática C_5-C_{10}, aromáticos (BTX), hidrocarburos clorados y oxigenados (MeOH y DME).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La reacción tiene un corto período de iniciación, dependiente de las condiciones de reacción, característico del mecanismo del *pool* de hidrocarburos [5]. Transcurrido este período se obtienen conversiones máximas de clorometano de prácticamente el 100 % por encima de 400 ºC y para un tiempo espacial de 12 (g catalizador) h $(mol_{CH2})^{-1}$ (Figura 1). Por el contrario, la selectividad máxima a olefinas ligeras (Figura 2) requiere operar por debajo de 400 ºC con valores reducidos de tiempo espacial. Además, la temperatura tiene un efecto relevante sobre la selectividad de propileno, que aumenta notablemente por encima de 400 ºC con el efecto desfavorable de que también aumenta la desactivación por coque.

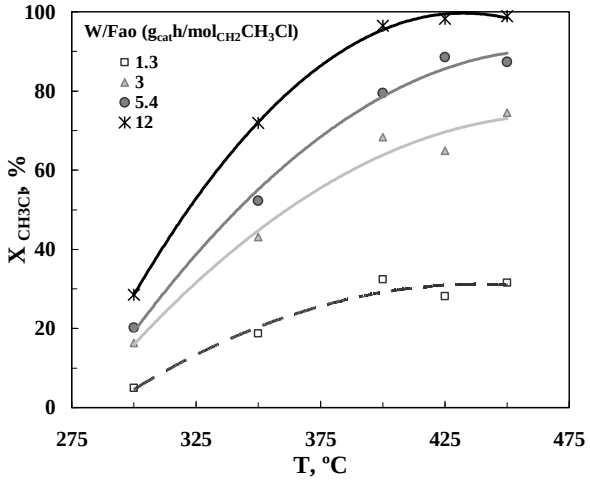


Figura 1. Efecto de la temperatura sobre la conversión de clorometano para diferentes valores del tiempo espacial.

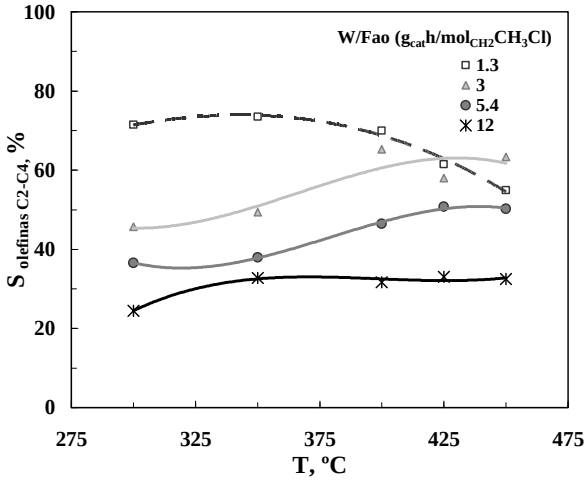


Figura 2. Efecto de la temperatura sobre la selectividad de olefinas C_2-C_4 para diferentes valores de tiempo espacial.

Atendiendo a los resultados para establecer las condiciones óptimas debe encontrarse un compromiso entre conversión, selectividad de olefinas, selectividad de propileno y desactivación. Para ello, es conveniente establecer un modelo cinético que cuantifique el efecto de las variables de operación.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha realizado con la financiación del Ministerio de Ciencia e Innovación (Proyecto CTQ2007-66571/PPQ).

BIBLIOGRAFÍA

[1] B. Vora, J. Q. Chen, A. Bozzano, B. Glover, P. Barger *Catal. Today*, 141 (2009) 77-83.
[2] L. A. Noronha, E. Falabella Souza-Aguiar, C. J. A. Mota, *Catal. Today*, 101, (2005) 9-13.
[3] Y. Wei, D. Zhang, L. Xu, F. Chang, Y. He, S. Meng, B. Su, Z. Liu, *Catal. Today*, 131, (2008) 262-269.
[4] A. G. Gayubo, A. T. Aguayo, A. Atutxa, R. Prieto, J. Bilbao, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 5042-5048.
[5] A. T. Aguayo, A. G. Gayubo, R. Vivanco, A. Alonso, J. Bilbao, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 7279-7286.

OLIGOMERIZACIÓN DE ETILENO SOBRE CATALIZADORES DE Ni INCORPORADO EN ZEOLITA BETA NANOCRISTALINA

A. Martínez, M.A. Arribas, P. Concepción

Instituto de Tecnología Química UPV-CSIC, Avda. de los Naranjos s/n, 46022, Valencia, España. amart@itq.upv.es

INTRODUCCIÓN

La oligomerización de etileno es un proceso catalítico de gran relevancia para la obtención de combustibles limpios y productos químicos de alto valor añadido. Debido a que actualmente el proceso se lleva a cabo empleando catalizadores homogéneos basados en complejos de metales de transición (Ni, Fe, Cr, etc.) poco compatibles con el concepto de Química Sostenible, existe un gran interés en desarrollar catalizadores heterogéneos alternativos. Así, se han obtenido resultados prometedores con catalizadores de Ni soportado en sólidos ácidos porosos como sílice-alúmina, Al-MCM-41 o zeolitas tipo USY [1,2], aunque los últimos presentan problemas de desactivación debido al bloqueo de los microporos por formación de oligómeros pesados y/o ramificados. En este trabajo se muestra que la incorporación de Ni en zeolita Beta nanocristalina da lugar a catalizadores estables durante la oligomerización de etileno. Asimismo se presenta un estudio de la naturaleza de las especies de Ni en Ni-Beta y Ni-USY mediante espectroscopia *in situ* FTIR-CO con el fin de comprender mejor el origen de las diferencias en el comportamiento catalítico entre estas dos zeolitas.

EXPERIMENTAL

Se prepararon dos catalizadores Ni-Beta con distinto contenido en Ni (NiB-1 y NiB-2) y un catalizador Ni-USY (ver composiciones en Tabla 1) mediante intercambios iónicos consecutivos de las respectivas H-zeolitas con una disolución acuosa de $Ni(NO_3)_2$ a 70ºC/4h, seguido de calcinación a 550ºC/3h. Las muestras se caracterizaron mediante ICP-OES, DRX, adsorción de N_2, SEM y FTIR-piridina. La naturaleza de las especies de Ni en catalizadores *frescos* y tras reacción con etileno a 120ºC se estudió mediante FTIR de CO adsorbido. La oligomerización de etileno se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo a 120ºC, P_{total}=35 bar y WHSV= 2.2 h^{-1}, tras la activación *in situ* de los catalizadores a 300ºC en flujo de N_2 durante una noche.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se muestran las principales propiedades de los catalizadores Ni-zeolita. El tamaño de cristal medio (SEM) fue de 25 nm y 700 nm para las zeolitas Beta y USY, respectivamente. Como se observa en la Fig. 1 los dos catalizadores Ni-Beta mostraron una actividad estable con tiempo de reacción (TOS), en contraposición con la severa desactivación observada para el catalizador Ni-USY. La mayor actividad de oligomerización y selectividad a oligómeros líquidos (C_{5+} =45 % en peso, Tabla 1), se obtuvo con el catalizador NiB-2 con un mayor contenido de Ni. Mediante espectroscopia FTIR-CO se observó la presencia de una mayor cantidad de especies Ni^{2+} y Ni^{+} (activas en la oligomerización de etileno) en NiB-1 respecto a Ni-USY (Fig. 2, espectros *a* y *b*, respectivamente), lo que podría explicar la mayor actividad de NiB-1.

Después de reacción con etileno a 120ºC/1h, las especies de Ni^{2+} fueron totalmente reducidas a Ni^{+} en NiB-1 mientras que se observó la formación de Ni^{+} y Ni^{0} en Ni-USY (Fig.2 espectros *c* y *d*, respectivamente). Además, el análisis mediante TG-DTGA de los catalizadores tras reacción mostró una menor formación de residuos carbonosos pesados en Ni-Beta debido probablemente a que la naturaleza nanocristalina de esta zeolita favorece la difusión de los oligómeros pesados, mientras que éstos quedan retenidos en las supercavidades de la zeolita USY. Por tanto, la combinación de una difusión favorecida en los nanocristales de la zeolita Beta y la preservación de las especies catiónicas de Ni activas en condiciones de reacción son los principales factores que explican la mayor estabilidad del sistema Ni-Beta en la oligomerización de etileno.

Tabla 1. Principales propiedades de los catalizadores Ni-Beta y Ni-USY.

	Relación	Ni	BET	Microporo	Acidez.[a] (μmol/g)		Distibución oligómeros (% peso)		
	Si/Al	(% peso)	(m^2/g)	(cm^3/g)	Bønsted	Lewis	C_{3-4}	C_{5-9}	C_{10+}
NiB-1	12	1.7	601	0.19	70	137	77	21	2
NiB-2	12	2.6	589	0.18	55	143	55	26	19
NiUSY	5.5[b]	1.8	607	0.25	147	79	80	18	2

[a] De FTIR-piridina después de desorción a 250ºC. [b] Relación $Si/Al)_{red}$=17 de DRX.

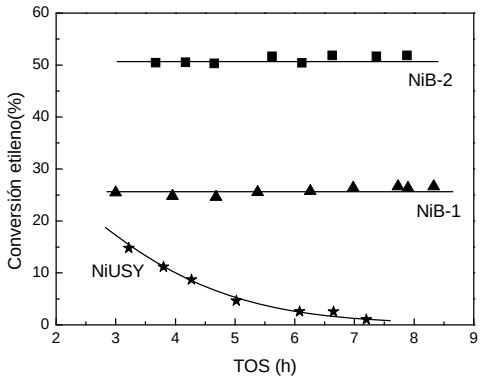


Figura 1.Conversión de etileno vs TOS para los catalizadores Ni-Beta y Ni-USY.

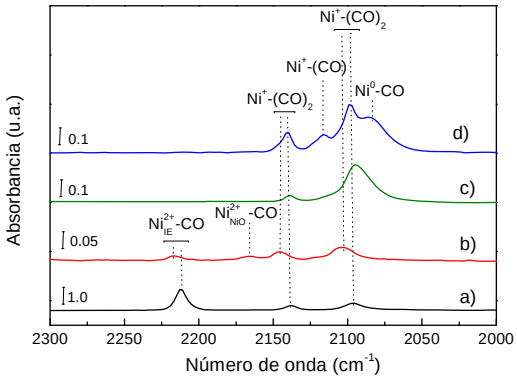


Figura 2. Espectro de IR de adsorción de CO en NiB-1 a,c) y Ni-USY (b,d) después de pretratamiento en N_2 a 300ºC/3h (a,b) y después de reacción con etileno a 120ºC/1h (c,d).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación a la Comisión de la UE (proyecto OCMOL, 7th FP, GA nº 228953). Más información sobre este proyecto en http://www.ocmol.eu.

BIBLIOGRAFÍA

[1] J. Heveling, C.P. Nicolaides, M.S. Scurrell, *Appl. Catal. A: General* 173 (1998) 1.
[2] V. Hulea, F. Fajula, *J. Catal.* 225 (2004) 213.

CATALIZADORES DE WOLFRAMIO PARA LA DESHIDRATACIÓN DE METANOL A DIMETIL-ÉTER

R. Ladera[1], E. Finocchio[2], M. Ojeda[1], S. Rojas[1] y J. L. G. Fierro[1]

[1] *Energía y Química Sostenibles (EQS), Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), C/ Marie Curie 2, 28049 Madrid (España)*
[2] *Dipartimento di Ingegneria Chimica e di Processo, Universitá di Genova, Fiera del Mare, Pad. D, I-16/129, Genova (Italia)*
rosa.ladera@icp.csic.es

INTRODUCCIÓN

El dimetil éter (DME) es un compuesto clave para la obtención de numerosos productos químicos. Sin embargo, es en el campo de los combustibles donde adquiere mayor relevancia. Las infraestructuras existentes para el transporte y almacenamiento del gas licuado de petróleo (GLP) podrían usarse para el DME con pequeñas modificaciones, además de presentar numerosas ventajas en la manipulación ya que no es un producto tóxico [1]. Para la conversión de metanol en DME se emplean sólidos ácidos, generalmente HZSM-5 y γ-Al_2O_3 [2-3]. Los óxidos de wolframio (WO_X) soportados se han estudiado ampliamente en la bibliografía como catalizadores ácidos para diversas reacciones. En el este trabajo se explora el uso de catalizadores de WO_X depositado en TiO_2 para la obtención de DME a partir de metanol.

EXPERIMENTAL

Se ha preparado una serie de catalizadores de óxido de wolframio sobre TiO_2 mediante impregnación a humedad incipiente. Los catalizadores se han denominado como *x*W/TiO_2, donde *x* representa la densidad superficial de W (0.9-9.0 at.W/nm^2). Los catalizadores se han caracterizado mediante difracción de rayos X (XRD), adsorción-desorción de N_2, desorción de amoniaco a temperatura programada (TPD-NH_3), espectroscopia infrarroja (FTIR) de pirina adsorbida, y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). La actividad catalítica se ha determinado en un reactor de lecho fijo (presión atmosférica, 573 K, 5.0 ml/(min·g_{cat})).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los perfiles de difracción muestran las reflexiones típicas de WO_3 para densidades superficiales > 4.5 at.W/nm^2, sugiriendo una alta dispersión de WO_X a más bajas densidades. La Tabla 1 resume los parámetros texturales de la serie WO_X/TiO_2.

Tabla 1. Parámetros texturales de los catalizadores *x*W/TiO_2

Catalizador	Densidad superficial* (W/nm^2)	Area superficial (m^2/g)	Diámetro de poro (nm)
TiO_2	--	46	47
0.9W/TiO_2	0.9	49	35
2.3W/TiO_2	2.3	49	31
4.5W/TiO_2	4.6	52	26
9.0W/TiO_2	9.1	46	27

*Medido por ICP-OES

Los experimentos FTIR de adsorción de piridina (Figura 1) revelan la formación de centros ácidos Brønsted (bandas a 1640 y 1535 cm^{-1}) a altas densidades superficiales de W (>4.5 at.W/nm^2). Este hecho sugiere que los grupos W-OH son responsables de la acidez Brønsted [4-5]. Todos los catalizadores presentan acidez Lewis, la cual se ve afectada por la presencia de especies WO_X (desplazamiento de la banda asociada a centros ácidos Lewis desde 1604 a 1610 cm^{-1}).

La Figura 2 muestra la velocidad de formación de DME en función del tiempo de reacción. Los sólidos con bajas densidades superficiales de W presentan velocidades similares y estables con el tiempo de reacción. En cambio, para densidades superficiales > 4.5 at.W/nm^2 se observa un incremento en la velocidad de formación de DME con el contenido de W, lo que podría relacionarse con la aparición de centros ácidos Brønsted observada en los espectros de adsorción de piridina [6].

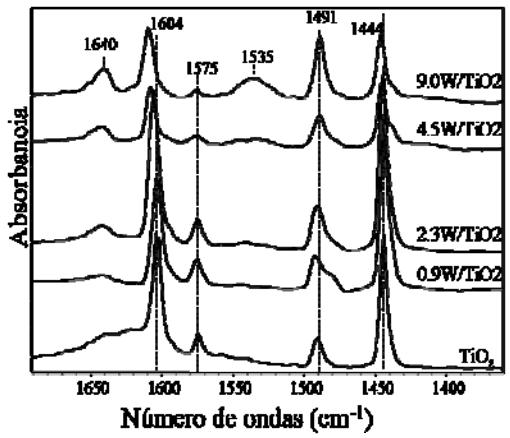


Figura 1. Espectro FTIR de adsorción de piridina.

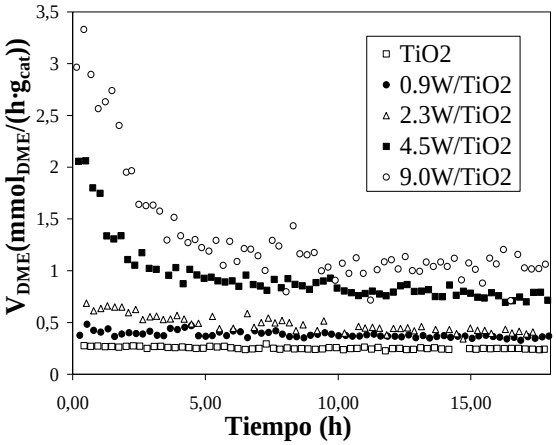


Figura 2. Evolución temporal de la velocidad de formación de DME.

AGRADECIMIENTOS

R. Ladera agradece a la Consejería de Educación de la Comunidad de Madrid y al Fondo Social Europeo (FSE) la financiación recibida para la ejecución del presente trabajo de investigación.

BIBLIOGRAFÍA

[1] D. Feng,Y. Zuo, D. Wang, J. Wang, *Chin. J. Chem. Eng.* 17 (2009) 64.

[2] F. Yaripour, F. Baghaei, I. Schmidt, J. Perregaard, *Catal. Commun.* 6 (2005) 147.

[3] D. Mao, W. Yang, J. Xia, B. Zhang, Q. Song, Q. Chen, *J. Catal. 2*30 (2005) 140.

[4] G. Ramis, G. Busca, C. Cristiani, L. Lietti, P. Forzatti, F. Bregani, *Langmuir* 8 (1992) 1744.

[5] S. Lecarpentir, J. Van Gestel, K. Thomas, M. Houalla, *J. Catal.* 245 (2007) 45.

[6] F. S. Ramos, A. M. D. Farias, L. E. P. Borges, J. L. Monteiro, M. A. Fraga, E. F. Sousa-Aguiar, L. G. Appel, *Catal. Today* 101 (2005) 39.

CATALIZADORES NiMg PARA LA INHIBICIÓN DEL CARBÓN EN EL REFORMADO SECO DE COMPONENTES DEL GAS NATURAL

M. García-Diéguez, I.S. Pieta, M.C. Herrera, M.A. Larrubia, L.J. Alemany
Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Campus de Teatinos
Universidad de Málaga, E-29071, España. luijo@uma.es

INTRODUCCIÓN

El Gas Natural y específicamente el metano y el propano pueden ser revalorados químicamente a través del reformado con CO_2 para la producción de gas de síntesis con relaciones H_2/CO apropiadas para la síntesis de compuestos oxigenados. Los catalizadores conteniendo Ni son los más empleados en los procesos de reformado, sin embargo éstos tienden a sinterizar y a formar elevadas cantidades de carbón reduciéndose la vida útil de estos materiales. La adición de promotores como K, Ca ó Mg a catalizadores de Ni podría inhibir la formación de carbón. Además, el uso de una preparativa adecuada podría mejorar considerablemente la dispersión del metal en el soporte así como la interacción entre ellos inhibiéndose la formación de agregados metálicos que favorecen la difusión del carbón. El método de microemulsión inversa ha demostrado ser efectivo para la preparación de catalizadores con un buen control de la dispersión y la composición [1]. El objetivo de la presente contribución es el desarrollo de catalizadores basados en Ni con baja selectividad a la formación de carbón y con buenos rendimientos para el reformado seco de componentes del Gas Natural, como metano y propano.

EXPERIMENTAL

Se empleó como soporte una gamma alúmina nanoestructurada (A_{BET}=300 m^2g^{-1}, V_P=1 cm^3g^{-1}). Ésta fue preparada mediante un tratamiento hidrotermal a partir de aluminato de sodio y empleando un surfactante no iónico (Tergitol 15-TS-5, Tergitol/Al=0.5, Sigma) para el control del tamaño y morfología del material [1]. Antes de la preparación de los catalizadores el soporte fue tratado en aire a 800 ºC durante dos horas (10 ºC/min). Se prepararon un catalizador monometálico de Ni (Ni-ME) y un bimetálico NiMg (NiMg-ME) a través del método de microemulsión inversa (ME), ambos preparados con una densidad atómica superficial de Ni de 4 at/nm^2 y empleando $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ como precursor. La microemulsión inversa fue preparada mezclando dos microemulsiones distintas, una con el agente reductor (N_2H_4) y otra que contiene una solución acuosa del precursor de la fase metálica. La concentración de Ni en la fase acuosa fue 1,5 M y las proporciones (v/v) empleadas para cada microemulsión fueron Triton X-100/1-Propanol/Ciclohexano/fase acuosa = 12/8/78/2. Una vez mezcladas las microemulsiones, se añadió el soporte o una mezcla alúmina-MgO (Mg/Al=0.5 molar). El sólido obtenido fue secado a 100 ºC una noche y calcinado en aire a 700 ºC, 2 h (10 ºC/min). También se preparó un catalizador monometálico de Ni mediante impregnación (IM) a efectos de comparación. Los catalizadores fueron caracterizados mediante métodos convencionales (XRD, TEM, XPS, Raman y Análisis Elemental) y probados en el reformado seco de metano y propano.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Resultados de caracterización del los catalizadores antes y después del reformado seco de metano revelaron que la preparativa mediante el método de microemulsión inversa mejoró la dispersión metálica en un 50 % y se logró una inhibición en la formación del carbón de más del 93 % con respecto al catalizador monometálico preparado mediante impregnación (ver Tabla 1). La disminución en la formación de carbón se asocia a la presencia de partículas de Ni más dispersas y en mayor interacción con el soporte, reduciéndose la difusión del carbón a través de las mismas. La presencia de carbón se reduce cuando se incorpora Mg, obteniéndose una formación neta de carbón prácticamente despreciable. Con respecto a la reactividad de estos materiales en el reformado seco de metano, se observó que todos fueron altamente activos; sin embargo, en cuanto a la estabilidad el comportamiento fue diverso registrándose pérdidas de conversión de CO_2 de 1.4 % h^{-1}, 0.7 % h^{-1} y 0.08 % h^{-1} para los catalizadores Ni-IM, Ni-ME y NiMg-ME, respectivamente (ver Fig. 1).

Tabla 1. Tamaño de partícula de Ni^0 y contenido en carbón de los catalizadores después del reformado seco de metano

Catalizador	D_P Ni^0 (nm)[a]	C (%)[b]
Ni-IM	23	45
Ni-ME	14	3
NiMg-ME	16	0.5

[a] Calculados mediante Scherrer; [b] Análisis Elemental

Tabla 2. Tamaño de particula de Ni^0 y contenido en carbón después del reformado seco de propano

Catalizador	D_P Ni^0 (nm)[a]	C (%)[b]
NiMg-ME	16	5

[a] Calculados mediante Scherrer; [b] Análisis Elemental

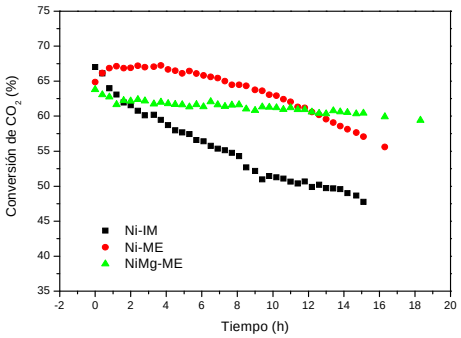


Figura 1. Conversión de CO_2 en el reformado seco de metano

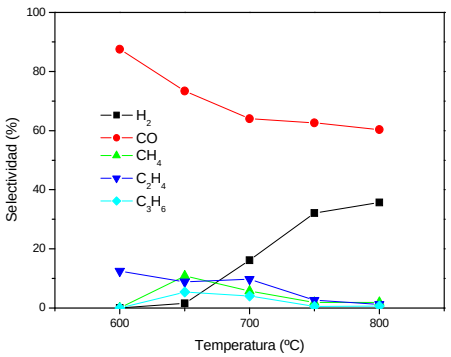


Figura 2. Selectividad del catalizador NiMg-ME en el reformado seco de propano

El catalizador NiMg-ME fue probado en el reformado seco de propano, debido a su alto rendimiento y selectividad en el reformado de metano. Resultados de caracterización mostraron que la formación de carbón fue mínima y no se observó sinterización apreciable de las partículas de Ni metálico (Tabla 2). Además, este catalizador fue altamente selectivo hacia H_2 y CO con una relación H_2/CO a 800 ºC de 0.6, muy cercana a la termodinámica.

CONCLUSIÓN

El método de microemulsión inversa y la adición de Mg permiten la obtención de catalizadores altamente dispersos y activos para el reformado de componentes del Gas Natural, lográndose, además, una operación estable y libre de carbón.

BIBLIOGRAFÍA

[1] M. García-Diéguez, I.S. Pieta, M.C. Herrera, M.A. Larrubia, L.J. Alemany, *Appl. Catal. A: General* 377 (2010) 191.

AGRADECIMIENTOS

MGD agradece al MICIN de España por la beca FPI y por el soporte al proyecto ENE2007-67926-C02/ALT.

CATALIZADORES DE Ni_2P PREPARADOS A PARTIR DE PRECURSORES FOSFITO PARA LAS REACCIÓN COMPETITIVA DE HDN-HDS

J.A. Cecilia[a], A. Infantes-Molina[b], J.L.G. Fierro[b], B. Pawelec[b], E. Rodríguez-Castellón[a], A. Jiménez-López[a]

[a] Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, 29071, Málaga.
[b] Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC) 28049, Cantoblanco, Madrid
E-mail: jacecilia@uma.es

INTRODUCCIÓN

El descenso en las reservas de combustibles fósiles unido a la necesidad de un medio ambiente más limpio ha dado lugar a políticas medioambientales más restrictivas en relación al contenido de azufre en los combustibles y a las emisiones de óxidos de nitrógeno a la atmósfera. Este hecho ha obligado a la industria petroquímica a desarrollar nuevos catalizadores que permitan reducir la cantidad de azufre y nitrógeno a niveles acordes con la legislación vigente. Los fosfuros metálicos [1] han surgido recientemente como alternativa a los tradicionales sulfuros metálicos, por sus buenas propiedades catalíticas en reacciones de hidrodesulfurización (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN) y la reacción competitiva HDS-HDN y por su resistencia a procesos de desactivación [1]. El fosfuro metálico más activo en estas reacciones es el fosfuro de níquel, Ni_2P [1]. El método de preparación de dichos fosfuros es mediante reducción termoprogramada con hidrógeno (RTP-H_2) de una sal precursora tipo fosfato. Recientemente, hemos publicado un método de preparación mediante RTP-H_2 de un precursor tipo fosfito, $Ni(HPO_3H)_2$ [2], cuya ventaja principal es la disminución de la temperatura de reducción necesaria para la formacion de la fase Ni_2P. Estos catalizadores han presentado muy buena actividad en reacciones de HDS [3].

EXPERIMENTAL Y DISCUSIÓN

Se ha preparado un catalizador Ni_2P, con una carga del 5% en níquel soportado sobre una sílice comercial siguiendo el método de impregnación a humedad incipiente. Para ello se mezclaron cantidades estequiométricas de $Ni(OH)_2$ y H_2PO_3H al volumen incipiente para formar la sal precursora $Ni(HPO_3H)_2$. La solución así preparada se adicionó al soporte, se secó y por RTP-H_2 se obtuvo el fosfuro de níquel correspondiente. El catalizador fresco así como los catalizadores usados se caracterizaron mediante fluorescencia de rayos-X (XRFS), difracción de rayos-X (DRX), adsorción-desorción de N_2, XPS, TEM y análisis Elemental (CHNS). Las propiedades catalíticas de estos materiales se han estudiado en la reacción de HDS de DBT (3000 ppm), HDN de Q (3000 ppm) y en la reacción competitiva de HDS-HDN con una alimentación que contenía cantidades variables de dichos reactivos (3000Q-2000DBT; 3000Q-200DBT), a una temperatura de reacción comprendida entre 375 y 475 ºC y una presión de H_2 de 3.0 MPa.

La formación de la fase Ni_2P se observó tanto por DRX como por XPS. En ambos caso la obtención de señales ruidosas y poco definidas son debidas tanto a la baja carga

metálica, así como la alta dispersión de la fase activa, confirmada por TEM Las propiedades texturales del catalizador no alteraron considerablemente las del soporte y los análisis mediante fluorescencia de rayos X revelan que no se produce pérdida de fósforo durante los ensayos catalíticos.

Los resultados catalíticos muestran que la actividad del catalizador Ni_2P-5 en función de la temperatura de reacción (Fig. 2), presenta los valores de conversión más altos tanto en la reacción de HDS, como en la reacción de HDN, con una alimentación que contiene 3000 ppm Q-200 ppm DBT, mayores incluso que en las reacciones individuales de HDS de DBT y HDN de Q. Estos resultados muestran que la presencia de compuestos nitrogenados no inhibe los centros activos de la reacción de HDS, con lo cual se puede afirmar que con estos catalizadores puede realizarse procesos de HDS-profunda. Además la reacción de HDN también se ve favorecida por la presencia de pequeñas cantidades de DBT.

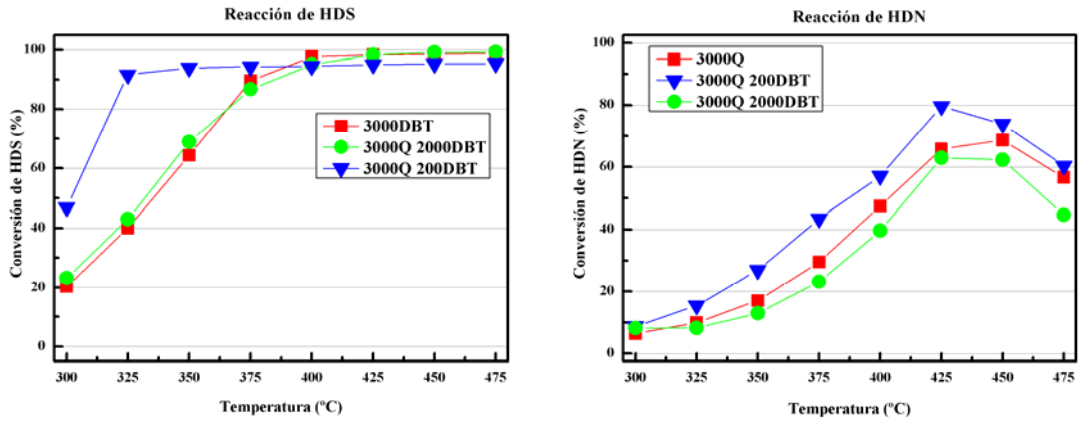


Fig.2. Conversión del fosfuro de níquel usando distintos soportes respecto a la temperatura.

A su vez, la estabilidad de Ni_2P-5 se avaluó durante 48 h de reacción a 400 ºC (Tabla 1)

Tabla 1 Conversión del fosfuro de níquel tras 48 h de reacción.

Alimentación	Reacción de HDS	Reacción de HDN
	Conv.	Conv
3000Q	-	57.7
3000Q 200DBT	95.1	49.5
3000Q 2000DBT	98.5	49.7
3000DBT	99.6	-

Los datos de la tabla muestran que el catalizador es más activo en la reacción de HDS y no se observa desactivación por la presencia de compuestos nitrogenados. En relación a la reacción de HDN, la presencia de DBT produce un efecto inhibidor sobre la reacción de HDN.

REFERENCIAS

[1] S. Ted Oyama, J. Catal. 216, 343 (2003).
[2] J.A. Cecilia, A. Infantes-Molina, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, J. Catal. 263, 4 (2009)
[3] J.A. Cecilia, A. Infantes-Molina, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, J Phys. Chem. C, 113, 17032 (2009)

EFECTO DEL GERMANIO EN LA SEPARACIÓN PROPANO/PROPENO DE LA ZEOLITA ITQ-29

M. Palomino, J.L. Jordá, S. Valencia, F. Rey

Instituto de Tecnología Química (UPV – CSIC)
Avda. de los Naranjos s/n, 46022, Valencia, España
miparo@itq.upv.es

INTRODUCCIÓN

La separación de la mezcla propano/propeno ha sido llevada a cabo durante años mediante destilación criogénica [1], muy demandante energéticamente. La elevada cantidad de capital inicial y costes de operación asociados a los procesos de destilación criogénica han motivado la búsqueda de alternativas para la separación de mezclas de parafinas y olefinas. Es en este contexto donde las zeolitas se presentan como materiales adsorbentes capaces de llevar a cabo dicha separación. La elevada estabilidad térmica y química de las zeolitas las hacen apropiadas para ser utilizadas en procesos de adsorción en un amplio rango de temperaturas y condiciones de operación.

La zeolita ITQ-29 es el análogo puramente silíceo de la zeolita A (LTA) [2]. La zeolita A convencional (Si/Al=1) se emplea como adsorbente y en algunos procesos de separación, sin embargo, no es adecuada para llevar a cabo procesos en los que intervienen olefinas, puesto que éstas oligomerizan en los centros ácidos. Por ello, la disponibilidad de este material en forma puramente silícea, es decir, sin presentar acidez en la estructura, abre nuevas posibilidades para la separación de hidrocarburos ligeros.

EXPERIMENTAL

Se sintetizaron dos muestras de ITQ-29 variando su composición. Una de ellas se preparó puramente silícea, llamada Si-ITQ-29; mientras que la otra, identificada como Ge-ITQ-29, se sintetizó con una relación Si/Ge igual a 2. Se llevaron a cabo las cinéticas de adsorción en una termobalanza Hiden Isochema (IGA, "Intelligent Gravimetric Analyser"), en muestras previamente desgaseadas a alto vacío y 400 ºC. Las cinéticas de adsorción de propano y propeno fueron medidas a 25 ºC y 30 kPa.

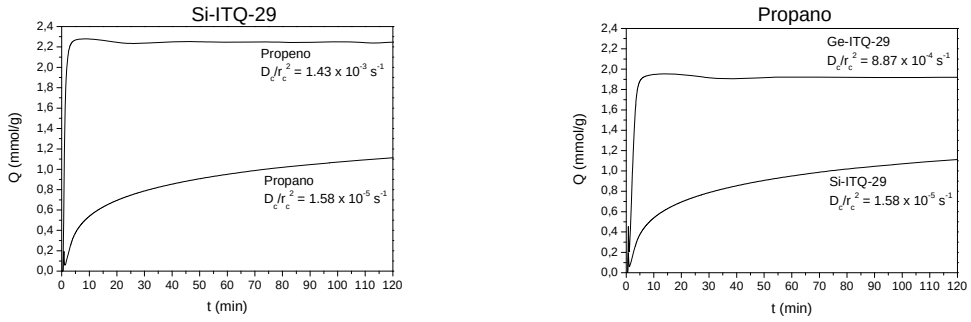
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se muestra la relación Si/Ge así como el tamaño de poro de las zeolitas sintetizadas. Se puede observar que la Ge-ITQ-29 tiene una apertura de poro prácticamente circular mientras que la Si-ITQ-29 tiene una de las dimensiones de menor tamaño. Así, se espera que el propano difunda más rápidamente a través de los canales de la zeolita Ge-ITQ-29, debido a que la movilidad del propano en el interior de los poros zeolíticos se verá menos restringida en este caso.

Tabla 1. Relación Si/Ge y tamaño de poro de las muestras.

Muestra	Si/Ge	Poro (Å)
Si-ITQ-29	∞	4.13 x 4.37
Ge-ITQ-29	2	4.21 x 4.29

Como se puede observar en la Figura 1a, el propano difunde mucho más lentamente que el propeno en la Si-ITQ-29, debido a su mayor diámetro cinético. Estos resultados indican que la zeolita presenta una buena selectividad al propeno frente al propano y puede ser utilizda para la separación de estos gases. Por otro lado, en la Figura 1b, se observa que la velocidad de difusión del propano en la zeolita Ge-ITQ-29 es mucho más rápida que en el caso de la muestra puramente silícea. Además, en la Figura se muestran los valores del coeficiente de difusión D_c/r_c^2 del propano y propeno en las distintas zeolitas, donde queda de manifiesto que el propano difunde alrededor de 78 veces más rápido en la zeolita con germanio que en el análogo puramente silíceo, debido al ligero aumento en el tamaño del poro como consecuencia de la presencia de germanio.



(a) *(b)*

Figura 1. Cinéticas de adsorción a 25 ºC y 30 kPa: (a) de propano y propeno en Si-ITQ-29, (b) de propano en Ge-ITQ-29 y Si-ITQ-29.

CONCLUSIONES

Se demostró que pequeñas variaciones en el tamaño de poro debido a la presencia de germanio en la estructura zeolítica provocan grandes cambios en la velocidad de adsorción de propano en la ITQ-29. Así, el coeficiente de difusión del propano es mucho mayor en una muestra con germanio que en la zeolita puramente silícea

BIBLIOGRAFÍA

[1] D.J. Safarik, R.B. Eldridge. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 37 (1998) 2571-2581.
[2] A. Corma, F. Rey, J. Rius, M.J. Sabater, S. Valencia. *Nature* 431 (2004) 287-290.

DEPOSITO DE MATERIALES CARBONOSOS SOBRE SOPORTES ESTRUCTURADOS METÁLICOS

A. Del Rio[1], O. Sanz[1], C. Royo[2], P. Avila[3], A. Monzón[2], M. Montes[1]

[1] *Grupo Ingeniería Química, Departamento de Química Aplicada, Facultad Químicas, UPV-EHU. P° Manuel de Lardizábal, 3, 20018 San Sebastián, España*
[2] *Departamento de Química y Ingeniería Medioambiental, Instituto de Nanociencia de Aragón (INA), Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza*
[3] *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Calle Marie Curie 2, Cantoblanco, 28049 Madrid, España*
oihane.sanz@ehu.es

INTRODUCCIÓN

Los materiales carbonosos se han utilizado durante mucho tiempo en la catálisis heterogénea como catalizadores o soportes de catalizador, ya que pueden satisfacer a la mayoría de las propiedades deseables requeridas para ser un soporte adecuado: inerte, estable en condiciones de reacción y regeneración, buenas propiedades mecánicas, elevada superficie específica y porosidad [1]. Otros autores han descrito el papel de los materiales carbonosos, especialmente el carbón activado, en una serie de reacciones interesantes, como la oxidación, con especial énfasis en aplicaciones ambientales, y el transformación de hidrocarburos [1]. Además de su utilización en forma de polvo o pellets, se suelen usar en forma de monolitos de cordierita recubiertos de carbón o de carbón obtenidos por extrusión de la propia pasta carbonosa [2]. Sin embargo, los monolitos metálicos presentan ventajas respecto a los cerámicos como espesores de pared menor que permite crear mayor cantidad de canales y mayor conductividad térmica, aunque, presentar problemas de adherencia entre el catalizador y el soporte metálico [3].

El objetivo de este trabajo es fijar catalizadores de tipo carbonoso sobre monolitos metálicos de Fecralloy y AISI 316 mediante recubrimiento por inmersión.

EXPERIMENTAL

En la preparación de los monolitos (30x16 mm, 350 cpsi), se utilizaron placas de 50μm de Fecralloy y AISI 316 (Goodfellow). Los monolitos de Fecralloy fueron calcinados durante 22 h a 900 ºC. A los monolitos de AISI 316 se les realizó un tratamiento de crecimiento de nanofibras de carbón en su superficie. Se ha trabajado con suspensiones en base agua del carbón activo (NORIT-A). Todas las suspensiones estudiadas se prepararon con d_{90}≈10 μm y η≈12 cP, y la cantidad de catalizador depositado fue de 400 mg/monolito. La calcinación se realizó en atmósfera inerte (Ar, 40ml/min). Se estudiaron diferentes aditivos: sepiolita Tolsa "Pansil 100", nanofibras de carbono Bayern C70P y alúmina coloidal (Nyacol). Los catalizadores preparados se caracterizaron por SEM, adsorción de N_2 y test de adherencia (30min en agua).

RESULTADOS Y DISCUSION

Inicialmente, se recubrieron monolitos de Fecralloy con una suspensión en agua de carbón activado (CA) únicamente. Después de la calcinación en Ar a 500 ºC, la

adherencia que mostró fue muy mala, alrededor del 5%. Se añadió Al_2O_3 coloidal a la suspensión (Al_2O_3/CA=50/50) para mejorar la compatibilidad química entre el recubrimiento catalítico y la superficie metálica que tras la calcinación se encuentra cubierta de agujas de Al_2O_3. La adherencia de este recubrimiento mejoró hasta un 17%, aunque todavía no es aceptable. Debido al carácter hidrofílico del carbón, el recubrimiento catalítico tiende a desprenderse de la superficie del monolito. Por tanto, es necesario añadir aditivos que mejoren no solo la adhesión entre el carbón y el soporte, sino también la cohesión entre las partículas de carbón. Por tanto, se han estudiado el efecto dos aditivos en forma de fibra (sepiolita y nanofibras de carbón), el efecto de la temperatura de calcinación y el tipo de sustrato metálicos. Las suspensiones preparadas con sepiolita y nanotubos de carbón (SEP/CA y NANO/CA 50/50) mostraron una adherencia similar y alrededor del 50%, aunque fueron necesarias un mayor número de inmersiones en el caso de las nanofibras de carbón (Fig.1). El recubrimiento fue homogéneo y la Fig. 2 muestra como las fibras de sepiolita y nanofibras de carbón abrazan las partículas de carbón activo. Aumentando la cantidad de aditivo del 50 al 60% o al aumentar la temperatura de calcinación de 500 a 700 ºC, la adherencia mejoró hasta el 70 y 75% respectivamente. Con la suspensión NANO/CA 50/50 se recubrieron los monolitos AISI 316 cubiertos por nanofibras de carbón tr as el pretratamiento. En este caso fueron necesarios 6 recubrimientos menos que con los monolitos de Fecralloy. Sin embargo, la adherencia no fue buena (33%). Esto puede deberse a que la adherencia de los nanofibras de crecimiento sobre el acero usados como imprimación tampoco fuera excelente (65%). Las propiedades texturales de los sólidos se ven afectados por el proceso de recubrimiento y posterior calcinación (Tabla 1).

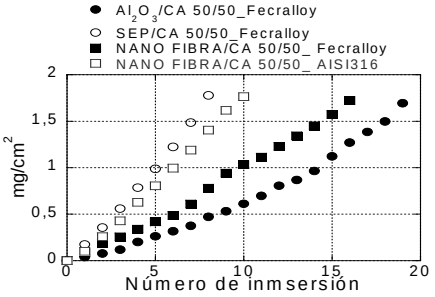


Fig.1. Ganancia por recubrimiento

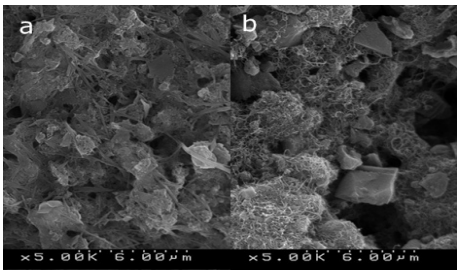


Fig.2. Imágenes de SEM de recubrimiento con SEP/CA (a) y NANO/CA (b).

Tabla 1. Propiedades texturales

Sólido	S_{BET} (m^2/g)	V_P (cm^3/g)	Dp (nm)
CA	590	0.359	0.50
SEP	207	0.437	1.0
NANO	128	0.477	1.4
SEP/CA 50/50	248	0.439	1.0
NANO/CA 50/50	256	0.623	1.2

Los resultados son muy buenos para ser usados en fase gas y prometedores para su uso en fase líquida (eliminación de nitratos en agua).

AGRADECIMIENTOS: Los autores agradecen el soporte económico al GV (CTP08-02), a la UPV/EHU (GIU07/63 y "Ayuda de especialización de investigadores doctores en la UPV/EHU" de O.S.), al GA (CTPP02/08) y al MICINN (CTQ2007-62545).

BIBLIOGRAFIA

[1] F. Reinoso, *Carbon* 36 (1998) 159
[2] E. García-Bordejé, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *Carbon* 40 (2002)1079
[3] P. Avila, M. Montes, E. E. Miró, *Chem. Eng. J* 109 (2005) 11

CRECIMIENTO CONTROLADO DE NANOTUBOS DE CARBONO EN CATALIZADORES CoMgAl

T. Ubieto, V. Martínez, N. Latorre, E. Romeo, C. Royo, and A. Monzón
Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Universidad de Zaragoza. (50009) Zaragoza (España), amonzon@unizar.es

INTRODUCCIÓN

Los nanotubos de carbono (NTC) han suscitado mucho interés en los últimos años, debido a sus excelentes propiedades físico-químicas y a sus posibles aplicaciones [1]. La producción de NTC puede llevarse a cabo mediante descomposición catalítica de hidrocarburos y/o de CO (CCVD) sobre catalizadores metálicos. Una de las ventajas de este método de producción es la de ser fácilmente escalable y permitir la producción a menor coste de los NTC. Sin embargo, se requieren catalizadores muy selectivos para evitar las etapas posteriores de purificación que encarecen el proceso. Los metales de transición Ni, Fe y Co son los catalizadores más habituales para este proceso. El Co, en particular, ha demostrado ser eficaz para la síntesis de nanotubos de pared única (SWNT) o múltiple (MWNT)[2].

El objetivo de este trabajo es establecer, para los catalizadores CoMgAl, la relación entre el contenido de Co y la actividad/selectividad hacia NTC en la descomposición catalítica de etano. Para ello, se preparó una serie de precursores CoMgAl con estructura hidrotalcita, con diferente relación Co/Mg. La estructura hidrotalcita de partida permite obtener, tras una cuidadosa etapa de calcinación, catalizadores basados en óxidos mixtos con una estrecha distribución de tamaño de partícula.

EXPERIMENTAL

Los catalizadores CoMgAl se prepararon por coprecipitación de los correspondientes nitratos metálicos y posteriormente se sometieron a una etapa de envejecimiento térmico a 85ºC durante 14 h. Los precursores catalíticos se calcinaron a 480ºC durante 15 h en atmósfera inerte (N_2).

Tabla 1. Composición de los catalizadores.

catalizador	fórmula	%Co	%Mg	%Al
A	$(CoO)_3(MgO)_3(Al_2O_3)$	39.49	16.30	12.05
B	$(CoO)_2(MgO)_4(Al_2O_3)$	28.54	23.55	13.06
C	$(CoO)(MgO)_5(Al_2O_3)$	15.57	32.13	14.25

La descomposición catalítica de etano se realizó en una termobalanza. El catalizador se redujo *in-situ* con una mezcla 40%H_2/N_2, a temperaturas comprendidas entre 600 y 700ºC. El caudal alimentado durante la etapa de reacción fue 750 Nml/min (2.5-15% C_2H_6, 0-15% H_2, N_2), y se ensayaron diferentes temperaturas de reacción (550-900ºC). En las condiciones de reacción la termobalanza opera como un reactor diferencial. Los catalizadores se caracterizaron antes y después de reacción mediante difracción de rayos X. Además, los nanotubos de carbono obtenidos se estudiaron por espectroscopía Raman y TEM.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Mediante XRD se comprobó que la única fase cristalina presente en los precursores catalíticos era la fase hidrotalcita. Tras la calcinación y reducción, la única fase cristalina presente es MgO. Únicamente el catalizador A presenta un pico ancho a 51º, que corresponde a Co^0, lo que indica un tamaño de partícula pequeño del metal.

La Figura 1 muestra la cantidad de carbono depositada sobre el catalizador a 700ºC. La velocidad inicial de descomposición de etano es similar con los tres catalizadores. Sin embargo, tras unos minutos el catalizador C (menor contenido en Co) sufre una desactivación más rápida, mientras que el catalizador A es el que menos se desactiva de los tres, y el que consigue un mayor rendimiento.

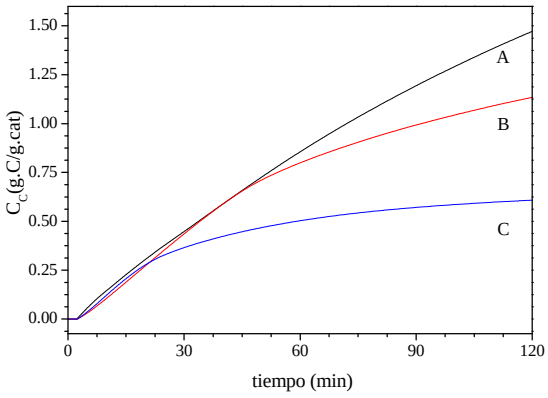


Figura 1. Evolución de la cantidad de NTC. Tª Reacc.: 700ºC, Aliment: 5% C_2H_6, 95% N_2.

Mediante TEM y Raman se comprobó que, con los 3 catalizadores ensayados, se obtuvieron nanotubos de carbono de pared múltiple, relativamente homogéneos en cuanto a su estructura y diámetro. Este diámetro se comprobó que está relacionado con el tamaño de partícula inicial del Co. Así, sobre el catalizador A, los NTC presentan diámetros externos entre 8 y 10 nm, mientras que para el catalizador C se obtienen tubos mucho más finos, de 3-5 nm.

El estudio cinético realizado en la termobalanza permitió la optimización de las diferentes condiciones de operación para los catalizadores CoMgAl. Además, las curvas cinéticas obtenidas para las distintas temperaturas de reacción y composición de la alimentación se han ajustado utilizando el "Modelo Cinético Fenomenológico", desarrollado en anteriores trabajos en nuestro grupo [3], y que tiene en cuenta las etapas de carburización, nucleación, crecimiento y terminación de los NTC. Los parámetros cinéticos obtenidos tras el ajuste están estrechamente ligados con las distintas etapas del mecanismo de formación de los NTC, constituyendo el Modelo una herramienta en extremo eficaz para el control de la producción de NTC de buena calidad.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la ayuda financiera del MICINN, proyectos CTQ 2007-62545/PPQ y CTQ2010-16132.

BIBLIOGRAFÍA

[1] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. Avouris (Eds.) (2001). Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications, Springer-Verlag, Berlin.
[2] A.C. Dupuis, The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes-a review, Progress in Material Science, 50 (2005) 929.
[3] N. Latorre, E. Romeo, F. Cazaña, T. Ubieto, C. Royo, J. I. Villacampa y A. Monzón, J. Phys. Chem. C,114 (2010) 4773.

DESCOMPOSICIÓN DE NITRATO DE CERIO EN ATMÓSFERA DE HIDRÓGENO PARA LA OBTENCIÓN CERIA CON PROPIEDADES CATALÍTICAS MEJORADAS

I. Miguel, S. Parres, D. Lozano, A. Bueno

Grupo de Materiales Carbonosos y Medio Ambiente. Dpto. Química Inorgánica. Universidad de Alicante. Ap.99, E-03080, Alicante.
sonia.parres@ua.es

INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, los materiales basados en CeO_2 han sufrido un desarrollo muy importante debido a que este material ha demostrado tener propiedades muy interesantes, sobre todo en el campo de la catálisis. Entre sus aplicaciones más importantes se encuentran su uso en catalizadores de tres vías (TWC) [1] y en procesos de craqueo catalítico (FCC) [2]. En la actualidad se está investigando también su aplicación en otras reacciones como la combustión de carbonilla, la reducción catalítica selectiva de NOx o la descomposición de N_2O, entre otras. Existen diferentes métodos de síntesis de CeO_2 y disoluciones sólidas basadas en CeO_2 [3], entre los que se encuentran la formación de microemulsiones, la co-precipitación, los métodos sol-gel o la calcinación de nitratos entre otros. De entre todos, la calcinación de nitratos es el método más sencillo, barato, y menos contaminante. Sin embargo, los materiales preparados por este método no presentan las mejores propiedades físico-químicas y catalíticas. Con el objetivo de mejorar las propiedades de estos materiales, en este estudio se han sintetizado catalizadores de CeO_2 realizando la calcinación del nitrato de cerio en presencia de H_2, y se ha analizado la influencia de las condiciones de síntesis sobre las propiedades fisicoquímicas y la actividad catalítica de los materiales preparados.

EXPERIMENTAL

La descomposición térmica del precursor metálico [$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$] (Aldrich, 99.99%) se ha realizado en un reactor de cuarzo bajo dos atmósferas distintas (aire sintético y 5% H_2/N_2), con un caudal de 100mL/min en todos los casos. La temperatura se aumentó a razón de 10ºC/min hasta 500ºC, manteniendo esa temperatura durante diferentes periodos de tiempo. Las muestras de ceria sintetizadas han sido caracterizadas mediante una gran variedad de técnicas entre las que se encuentran la adsorción de N_2 a -196ºC, análisis termogravimétrico con seguimiento de la emisión de gases por espectrometría de masas (TG-MS), difracción de Rayos X (DRX), reducción a temperatura programada con H_2 (RTP-H_2), espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y espectroscopía infrarroja (DRIFTS).

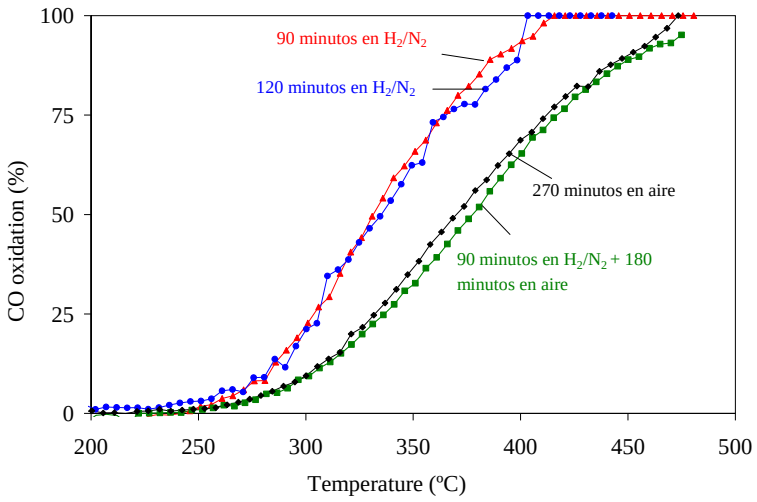
Para analizar las propiedades catalíticas se ha seleccionado como reacción modelo la oxidación de monóxido de carbono (1000ppm CO, 5%O_2 en He (GHSV=12000h^{-1})). Para estos ensayos se ha empleado 50mg de catalizador y un reactor cilíndrico de lecho fijo a presión atmosférica que se calienta a 1ºC/min desde temperatura ambiente hasta

500ºC. La corriente de salida del reactor se ha analizado mediante cromatografía de gases (GC).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis de la descomposición de $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ mediante TG-MS permitió determinar que el H_2 acelera la descomposición del nitrato respecto a una atmósfera de aire. Mediante XPS, DRX y adsorción de N_2 a -196ºC se determinó que la atmósfera de síntesis y el tiempo de tratamiento no afectan en ningún caso ni a la relación Ce^{3+}/Ce^{4+}, ni al área superficial BET, ni a los tamaños de cristal obtenidos, y que la única fase cristalina detectada en las muestras es fluorita. Sin embargo, los análisis de RTP-H_2 y DRIFTS sí revelaron diferencias significativas en las muestras, observándose una peor reducibilidad tras tratamientos prolongados. Además se concluyó que la descomposición del precursor metálico en atmósfera de aire no es completa tras 120 min a 500ºC, quedando nitratos residuales tras el tratamiento, mientras que en atmósfera de H_2 se consigue CeO_2 sin restos de nitrógeno del precursor tras 60 min a 500ºC.

La Figura 1 muestra los resultados de los ensayos catalíticos realizados con muestras de ceria preparadas mediante diferentes tratamientos. Ninguna de las muestras utilizadas en estos ensayos contiene restos de nitratos. La principal conclusión de estos ensayos es que la atmósfera de H_2 permite obtener ceria con mejores propiedades catalíticas que el aire ya que permite disminuir el tiempo de descomposición del nitrato.



AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación (CIT-420000-2009-48) y a la Generalitat Valenciana (PROMETEO/2009/047) la financiación necesaria para llevar a cabo este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

[1] J. Kaspar, P. Fornasiero, M. Graziani, *Catal. Today* 50 (1999) 285.

[2] A. Trovarelli, C. Leitenburg, M. De Boaro, G. Dolcetti, *Catal. Today* 50 (1999) 353.

[3] A. Trovarelli, Catalysis by Ceria and Related Materials, Catalytic Science Series, vol. 2, Imperial College Press, London, 2002.

PREPARACIÓN DE MATERIALES SÓLIDOS QUIRALES MEDIANTE SILANIZACIÓN DE NÚCLEOS PREVIAMENTE CRISTALIZADOS

R.A. García[1], V. Morales[1], M. Linares[2], R. Gonzalez[2]

[1]*Departamento de Tecnología Química y Ambiental.*
[2]*Departamento de Tecnología Química y Energética.*
ESCET. Universidad Rey Juan Carlos, c/Tulipán s/n, 28933 Móstoles. Madrid.
maria.linares@urjc.es

INTRODUCCIÓN

La mayoría de las aplicaciones de compuestos quirales que requiren de pureza enantiomérica suelen encontrarse dentro del mercado farmaceútico, agroquímico y cosmético habitualmente en forma de isómeros puros [1], por ello, existen diferentes procedimientos para la preparación de moléculas quirales de forma enantiopura. La variante más atractiva desde el punto de vista económico es la síntesis asimétrica y dentro de ésta, la catálisis asimétrica, que emplea catalizadores quirales. En los últimos años se han publicado numerosos trabajos que tratan de heterogeneizar catalizadores asimétricos homogéneos [2]. Existen diferentes procedimientos para conseguir dichos materiales pero la estrategia de síntesis directa es la mejor alternativa. Dentro de las posibles rutas a seguir para conseguir la incorporación de la fase activa del catalizador de Sharpless, en este trabajo se presenta una metodología novedosa, basada en el procedimiento de silanización de precursores zeolíticos con estructura MFI, desarrollado por Serrano y col. [3] En dicho método se separan los procesos de cristalización o zeolitización, de los de condensación o fusión de las unidades primarias en cristales de gran tamaño. Se ha empleado un bisilano quiral, que reacciona con los grupos hidroxilos superficiales de los núcleos precristalizados, dotando al sólido obtenido de carácter quiral.

EXPERIMENTAL

Los materiales se han sintetizado adaptando el procedimiento descrito por Serrano y col. [3], empleando un ligando quiral previamente sintetizado mediante reacción de transamidación (di-metil-tartrato bis-silanizado (B-DMT)), como agente silanizante. Para ello, se parte de un gel de síntesis, que es precristalizado a 90 ºC con el fin de obtener precursores zeolíticos con estructura MFI. Posteriormente se introduce el compuesto quiral en diferentes cantidades (12,5-20% respecto a la sílice del gel de partida) y se deja envejecer. El sólido obtenido se separa de las aguas madres mediante ultracentrifugación. Las muestras se caracterizaron mediante DRX, adsorción-desorcion de N_2 a 77 K, análisis termogramétrico y RMN de ^{13}C y ^{29}Si. Para evaluar la actividad catalítica de los materiales sintetizados se llevaron a cabo reacciones de sulfoxidación de tioanisol a -22 ºC, empleando hidroperóxido de cumeno como agente oxidante y diclorometano anhidro como disolvente. Tanto la identificación de los diferentes productos como la cuantificación se llevo a cabo mediante cromatografía HPLC, provisto de una columna quiral (modelo Pro-Star, Varian).

RESULTADOS

Para evaluar la incorporación del ligando quiral a las estructura del material sólido, se realizaron análisis CP-MAS RMN ^{13}C (Figura 1.a) que permitieron corroborar la presencia de las señales características de la fase activa del catalizador de Sharpless, quedando confirmada la heterogeneización. Los materiales sintetizados no presentan cristalinidad ya que en el ligando quiral hay trazas de estaño residual procedentes del ácido butilestánnonico, compuesto que podría impedir la formación de la estructura MFI. Estos catalizadores heterogéneos con diferentes cantidad de ligando quiral, entre 12,5 y 20 % respecto a la sílice de partida, han sido probados en la reacción de sulfoxidación enantioselectiva de tioanisol utilizando hidroperóxido de cumeno como oxidante, obteniéndose los resultados mostrados en el Figura 1.b.

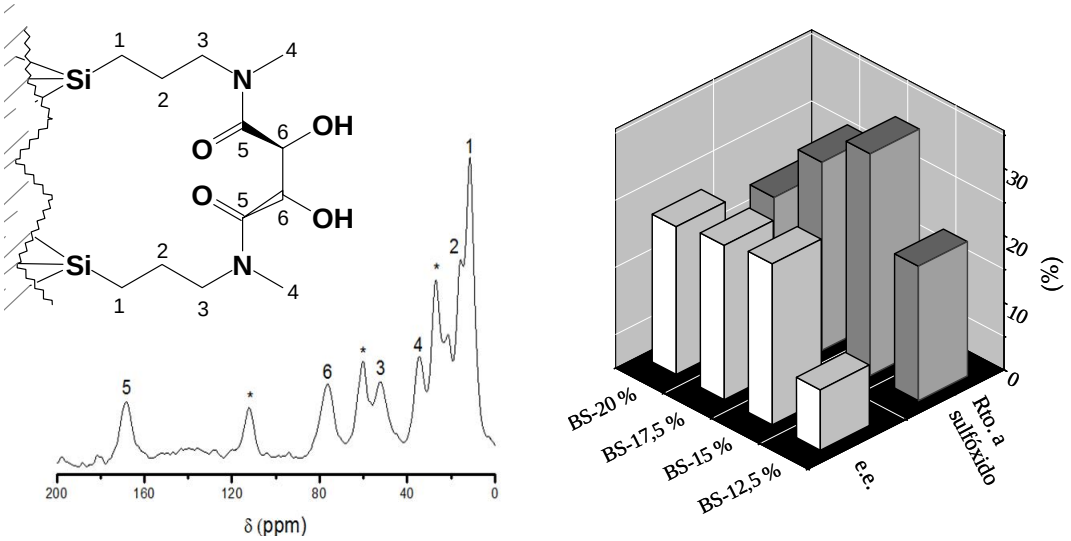


Figura 1.a) Espectro CP-RMN ^{13}C del material BS-20%, b) Influencia del grado de incorporación de ligando quiral en la enantioselectividad y rendimiento de sulfoxidación.

Es posible observar como el exceso enatiomérico obtenido es similar para las muestras sintetizadas con una cantidad de B-DMT superior al 15%. En cambio, es destacable la presencia de un óptimo en cuanto al rendimiento hacia el sulfóxido de interés, siendo el material sintetizado con un 15 % de B-DMT, el que alcanza mayor actividad catalítica. Por tanto, se ha desarrollado un nuevo procedimiento de heterogeneización de un ligando quiral derivado del ácido tartárico en una estructura sólida consiguiendo elevadas eficacias de incorporación del mismo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación de la investigación al Ministerio de Educación y Ciencia (CTQ2008-05909/PPQ)

BIBLIOGRAFÍA

[1] Jacobsen, E. N.; Pfaltz, A.; Yamamoto, H. *Comprehensive Asymmetric Catalysis*; Springer: Berlin, 2000.

[2] García, R. A.; van Grieken, R.; Iglesias, J.; Morales, V.; Gordillo, D., *Chem. Mat.* 20, 2964-2971 (2008).

[3] Serrano, D. P.; Aguado, J.; Escola, J. M.; Rodriguez, J. M.; Peral A., *J. Mater. Chem* , 18 (35), 4210-4218 (2008).

NUEVA RUTA DE SÍNTESIS DE UTD-1 BASADA EN FOSFACENOS

R. Simancas, M. T. Navarro, A. Cantín, D. Dari, N. Velamazán, J. A. Vidal, J. L. Jordá, T. Blasco, F. Rey

Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Avda. De los Naranjos s/n, 46022-Valencia, Spain, frey@itq.upv.es

INTRODUCCIÓN

La zeolita UTD-1 es la primera estructura basada en silicio que posee un sistema de poros extra-grande formados por anillos de 14 tetraedros. Permitiendo el uso de catalizadores basados en zeolitas en procesos que involucran moléculas de gran tamaño [1,2]. En estos trabajos se empleaba como agente director de estructura el compuesto organometálico: hidróxido de bis(pentametilciclopentadienil)cobalto (III) en lugar de un catión orgánico convencional. Sin embargo, la dificultad de la transformación del catión Cp_2Co^+ a su forma hidróxido dificulta la síntesis de la zeolita. Tras la calcinación del complejo metálico, quedan especies de Co ocluidas en el interior de los poros, que son difíciles de eliminar. Hasta la fecha no ha sido descrita ninguna ruta alternativa para la obtención de UTD-1. En este trabajo se muestra un nuevo método de síntesis de UTD-1 basado en el emepleo de fosfacenos comerciales como agente director de estructura. El fosfaceno puede ser fácilmente eliminado por calcinación y lavado con agua, obteniéndose UTD-1 en su forma puramente silícea. Conjuntamente, se presentan las síntesis de las zeolitas B-UTD-1 y Al-UTD-1.

EXPERIMENTAL

La zeolita UTD-1 se sintetizó a partir de un gel de composición química:

SiO_2 : x B_2O_3 : 0.5 ADE : 15 H_2O, donde x varía entre 0 – 0.01 y el ADE es hidróxido de 1,1,1,3,3,3-hexakis(dimetilamino)difosfaceno. Los geles fueron calentados a 135ºC en autoclaves de teflón recubiertos de acero y sometidos a agitación continua (45 r.p.m.) durante 18 – 50 días a la presión autógena del sistema. El sólido obtenido fue filtrado y lavado exhaustivamente con agua y secado a 100ºC durante 12 h. Los materiales frescos y los calcinados a 700ºC fueron caracterizados por difracción de Rayos X y espectroscopia de RMN de sólidos. Algunas muestras fueron sometidas a tratamientos secundarios con el fin de eliminar las especies de fósforo ocluidas en los poros de la zeolita o para incorporar aluminio en la estructura de UTD-1.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se muestran los difractogramas de Rayos X de la zeolita fresca, calcinada y intercambiada o lavada. En la tabla 1 se muestran los resultados relevantes de composición química de las muestras.

Tabla 1. Composición química de las muestras de UTD-1

Muestra	Si/B	Si/P	Si/Al
Fresca	42	15.1	--
Si-DON	--	16.4	--
B-DON	48	16.5	--
Al-DON	> 2000	134.1	36.2
DON lavada	63	276.2	--

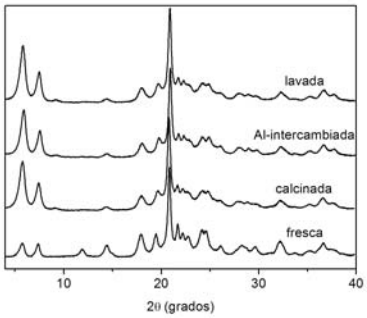


Fig. 1. Difractogramas de Rayos X de las muestras de UTD-1

La relación C/N y C/P, así como los espectros de ^{13}C (señal a 37 ppm) y ^{31}P (señal a 17 ppm) RMN obtenidos para la zeolita UTD-1 confirman la estabilidad del fosfaceno durante la cristalización del material que se manteniene intacto en el interior de los poros.

La estructura UTD-1 fue confirmada mediante difracción de Rayos X. El difractograma de rayos X del material calcinado fue indexado a una celda unidad *Cmcm* con los siguientes parámetros de celda: a = 18.943(3), b = 22.993(5), c = 8.459(1) Å.

El área superficial BET y el volumen total de microporo del material calcinado (calculado de la isoterma de adsorción de N_2 mediante el método de *t*-plot) fueron 224 m^2/g y 0.055 cm^3/g, respectivamente. El bajo valor obtenido para el volumen de microporo de la muestra calcinada es atribuido a la presencia de especies de fósforo formadas durante la calcinación del fosfaceno. Estas especies de fósforo pueden ser eliminadas fácilmente mediante el lavado del sólido con una disolución acuosa de acetato amónico, obteniéndose un área superficial BET de 346 m^2/g y un volumen de microporo de 0.115 cm^3/g. El diámetro promedio de poro fue determinado a partir de la isoterma de adsorción de Ar, utilizando el formalismo de Horvath-Kawazoe, obteniéndose un valor de 6.9 Å, el cuál es consistente con la apertura de poro de 14 de la zeolita UTD-1.

El espectro de ^{11}B-MAS-RMN de B-UTD-1 calcinada muestra una mezcla de especies trigonales y tetragonales de boro, las cuáles son frecuentemente observadas en zeolitas hidratadas. Este resultado indica que el B se encuentra isomórficamente incorporado en la estructura de la zeolita.

El principal objetivo de la síntesis de UTD-1 es el estudio de sus propiedades ácidas, sin embargo, la zeolita B-UTD-1 presenta una acidez muy débil limitando su uso en procesos catalíticos. Por tanto, se llevó a cabo un tratamiento de intercambio de B(III) por Al(III) con el fin de incrementar la acidez del sólido. Así, fue obtenida la zeolita Al-UTD-1 la cuál muestra una acidez fuerte capaz de retener piridina a 350ºC a vacío. La presencia de Al tetraédrico fue confirmada mediante espectroscopia de ^{27}Al-MAS-RMN, donde se observa una resonancia a 55 ppm acompañado de una resonancia minoritaria a 0 ppm, que corresponde a Al en red y extra-red, respectivamente.

BIBLIOGRAFÍA

[1] K. J. Balkus et al., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 368 (1995) 369 – 375.

[2] C. C. Freyhardt et al., *Nature* 318 (1996) 295 – 298.

MICROENCAPSULACIÓN DE NANOFIBRAS SUSPENDIDAS EN UNA FASE ORGÁNICA

L. Sánchez-Silva[1], N. Gutiérrez[1], V. Jiménez, P. Sánchez[1], A. Romero[1], J.L. Valverde[1]

[1]*Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Castilla la Mancha, Avda. Camilo José Cela s/n 13071 Ciudad Real, España.*
marialuz.sanchez@ulcm.es

INTRODUCCIÓN

La microencapsulación de nanofibras de carbono (CNFs) suspendidas en una fase orgánica se ha llevado a cabo satisfactoriamente mediante polimerización in situ. Este proceso de microencapsulación fue seleccionado por su sencillez tecnológica y por ser adecuado para lograr la encapsulación de materiales orgánicos. Las microcápsulas están compuestas por dos elementos claramente diferenciados: el núcleo activo, formado por las CNFs suspendidas en etilfenilacetato (EPA) y la pared polimérica, formada por poli(urea-formaldehido) que envuelve al primero.

Las características de estas microcapsulas conteniendo CNFs hacen que sus posibles aplicaciones sean muy numerosas, entre las que caben destacar su función como nanoreactores, sensores electroquímicos, emisores de campo, dispositivos electrónicos nanométricos y dispositivos de liberación controlada.

EXPERIMENTAL

El método de encapsulación está basado en la síntesis descrita por Brown et al [1], con la modificación de utilizar CNF suspendidas en EPA como material de núcleo en vez de diciclopentadieno.

A temperatura ambiente, 200 mL de agua deionizada se mezclan con 50 mL de copolímero de etileno-anhídrido maleico (EMA) al 2,5 % en peso. A continuación, se prepara la disolución de CNFs en EPA (0,5 mg/mL) y se dispersa durante 30 minutos en un ultrasonidos [2]. La fase acuosa se añade a un reactor de vidrio encamisado de 0,5 L. Bajo agitación (200 rpm) 5 g de urea, 0,5 g de cloruro de amonio y 0,5 g de resorcinol se disuelven en la disolución. El pH se ajusta entre 2,60 y 3,50 con hidróxido sódico. A continuación, la disolución de CNFs en EPA se añade al reactor. Por último, se añaden 12,67 g de formaldehido (37% peso). La temperatura se mantiene fija a 55ºC durante 4 horas con una agitación de 400 rpm. Una vez terminada la reacción de polimerización, las microcápsulas se lavan con acetilacetona y agua.

La eficiencia de la encapsulación, la morfología y la distribución del tamaño de partícula se determinaron mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA), microscopio óptico (OM), microscopio electrónico de barrido (ESEM) y difracción láser.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A primera vista, en el microscopio óptico, se pudo apreciar que el proceso de síntesis era efectivo ya que, trascurridas las 4 horas de reacción, se obtuvieron microcápsulas con apariencia esférica y relativamente homogéneas (Figura 1). En

cuanto a la morfología (Figura 1c), se pudo apreciar que las microcápsulas tenían una superficie exterior rugosa debido a la precipitación de prepolímero de alto peso molecular y una superficie interior lisa formada por polímero de bajo peso molecular.

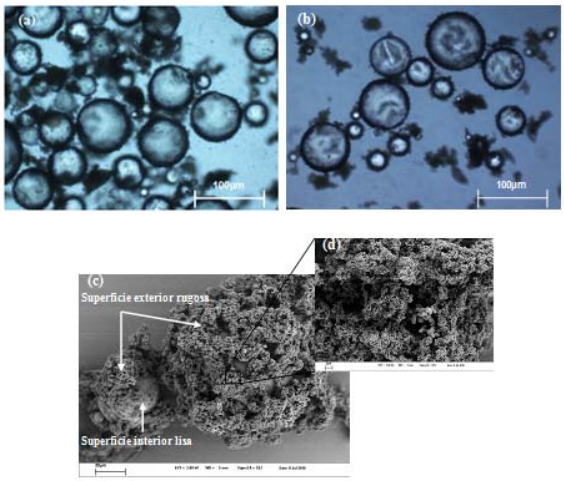


Figura 1. OM (a-b) y ESEM micrografías (c-d.)

A continuación, se llevaron a cabo análisis e TGA y DSC de las microcápsulas sintetizadas, con el objeto de comprobar si, efectivamente, en el interior de las partículas existía CNFs dispersas en la fase orgánica (EPA) o si, por el contrario, las microcápsulas estaban constituidas únicamente por polimero. Se comprobó que, efectivamente, en el interior de las partículas existía EPA y una pequeña cantidad de CNFs.

Asimismo, se realizaron distintos experimentos variando la cantidad de nanofibras de carbono. Se observó que, al aumentar la cantidad de CNFs en la formulación, tambíen lo hacía la cantidad encapsulada de CNFs. En cualquier caso, para todos los experimentos, la cantidad de EPA encapsulada se mantuvo constante (58% en peso). Además, se observó que el diámetro de las microcápsulas aumentaba al hacerlo la cantidad de CNFs encapsuladas, siguiendo una relación lineal (Figura 2).

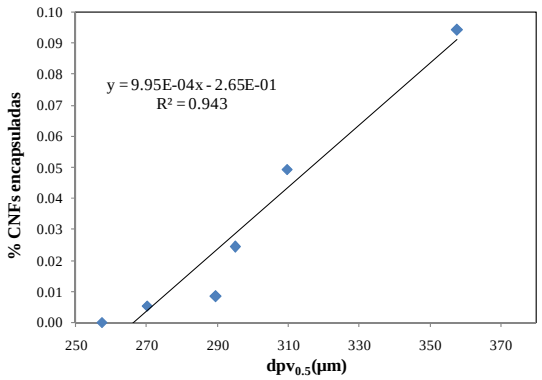


Figura 2. Relación entre el diámetro de partícula y la cantidad de CNFs encapsuladas.

BIBLIOGRAFÍA.

[1] EN. Brown, MR. Kessler, NR. Sottos, SR. White (2003) J. Microencapsulation 20(6):719-730

[2] MM. Caruso, SR. Schelkopf, AC. Jackson, AM. Landry, PV. Braun, JS. Moore (2009) Journal of Materials Chemistry 19:6093-6096

FORMACIÓN DE NH_3 EN EL FRENTE DE REGENERACIÓN DE CATALIZADORES NSR Y SU UTILIZACIÓN COMO INTERMEDIO PARA LA PRODUCCIÓN FINAL DE NITRÓGENO

B. Pereda-Ayo, D. Divakar, J. R. González-Velasco*

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco/EHU, Apartado 644, 48080-Bilbao
** juanra.gonzalezvelasco@ehu.es*

INTRODUCCIÓN

Los catalizadores de almacenamiento y reducción de óxidos de nitrógeno (NSRC) es la tecnología más prometedora para la reducción de las emisiones de NO_x en motores diesel o de mezcla pobre. La formulación típica de estos catalizadores consiste en un componente de almacenamiento, normalmente Ba, y un metal noble, normalmente Pt, bien dispersos sobre un material de elevada superficie específica tal como la alúmina. Los óxidos de nitrógeno son almacenados como $Ba(NO_3)_2$ durante el periodo de funcionamiento normal del motor (combustión con mezcla pobre en combustible) y periódicamente se regenera el catalizador mediante inyección corta de H_2 para liberar los NO_x almacenados y convertirlos en N_2 [1]. Debe evitarse en lo posible la emisión de NH_3, por lo que los mecanismos de formación de este componente en cada posición longitudinal del lecho catalítico y su participación como agente reductor de NO_x en posiciones más adelantadas al frente de hidrógeno deben ser bien conocidos.

EXPERIMENTAL

El catalizador utilizado fue preparado en nuestros laboratorios, con composición 1.2%Pt–15%Ba/Al_2O_3 [1]. Las pruebas catalíticas se realizaron en un reactor de lecho fijo que opera a presión atmosférica y a una temperatura de 330 ºC. Las mezclas de gases fueron: 6% O_2 y 1000 ppm NO durante el periodo pobre y 0.6% H_2 y 1000 ppm NO durante el periodo rico, con balance de Ar en ambos casos. El flujo de gas se fijó en 3,3 l/min. Para obtener información acerca de las reacciones que ocurren en cada posición del reactor, se realizaron experimentos con diferentes longitudes de lecho de catalizador. En todos los casos, el ciclo pobre se prolongó hasta la saturación del catalizador y posteriormente se dio paso al ciclo rico, con una duración suficiente como para obtener la regeneración completa del catalizador. El análisis del efluente del reactor se realizó de forma continua en un analizador FTIR MKS Multigas (NO, NH_3, N_2O) y un espectrómetro de masas MKS (H_2, N_2, O_2).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El periodo de regeneración en el proceso NSR se explica por la liberación de NO o NO_2 de los centros de Ba, que deben reducirse principalmente a N_2 sobre los centros de Pt próximos al bario [2,3]. Cuando se utiliza H_2 como agente reductor, los NO_x pueden sobrerreducirse hasta NH_3 (ec. 1) que a su vez puede actuar como agente reductor con NO_x liberados en una posición posterior cuando el frente del flujo pistón va avanzando a lo largo del reactor generando el N_2 deseado (ec. 2). En este sentido, el

NH_3 actúa en el interior del lecho catalítico como intermedio de la reacción de reducción de NO_x para producir mayoritariamente N_2 a la salida del convertidor.

$$Ba(NO_3)_2 + 8\,H_2 \rightarrow 2\,NH_3 + BaO + 5\,H_2O \quad (1)$$

$$3\,Ba(NO_3)_2 + 10\,NH_3 \rightarrow 8\,N_2 + 3\,BaO + 15\,H_2O \quad (2)$$

La Figura 1 muestra la evolución de N_2, H_2 y NH_3 a la salida del reactor con el tiempo, cuando se utilizan diferentes longitudes de lecho de catalizador. Los perfiles correspondientes a la formación de H_2O son similares a los mostrados para N_2. La forma de las curvas de N_2 y H_2O refleja el avance del frente de reacción con escasa desviación del modelo de flujo de pistón.

El NH_3 y el H_2 se consumen mientras existan NO_x almacenados tras la parte de lecho regenerado que puedan liberarse y reducirse, y aparecerán en el efluente una vez que el catalizador se haya regenerado en su totalidad. Estas curvas en S también son consistentes con el modelo de flujo de pistón. Debe notarse que la presencia de NH_3 en el efluente ocurre previamente a la salida de H_2, lo que indica la actuación del amoniaco como intermedio para la reducción de NO_x, tal como se deduce del esquema de reacciones indicado (ecs. 1 y 2).

De los perfiles mostrados, puede deducirse que tanto el H_2 alimentado como el NH_3 formado mediante la reacción (1) son capaces de regenerar indistintamente el catalizador que se encuentra en una posición longitudinal posterior, conforme avanza el frente de reacción siguiendo el modelo de flujo pistón. También se forman pequeñas cantidades de N_2O en el interior el lecho que en su mayoría son reducidas a N_2 en el efluente. La selectividad $N_2/NH_3/N_2O$ a la salida del reactor depende de la cantidad de H_2 alimentada en relación a la cantidad de NO_x almacenada [4].

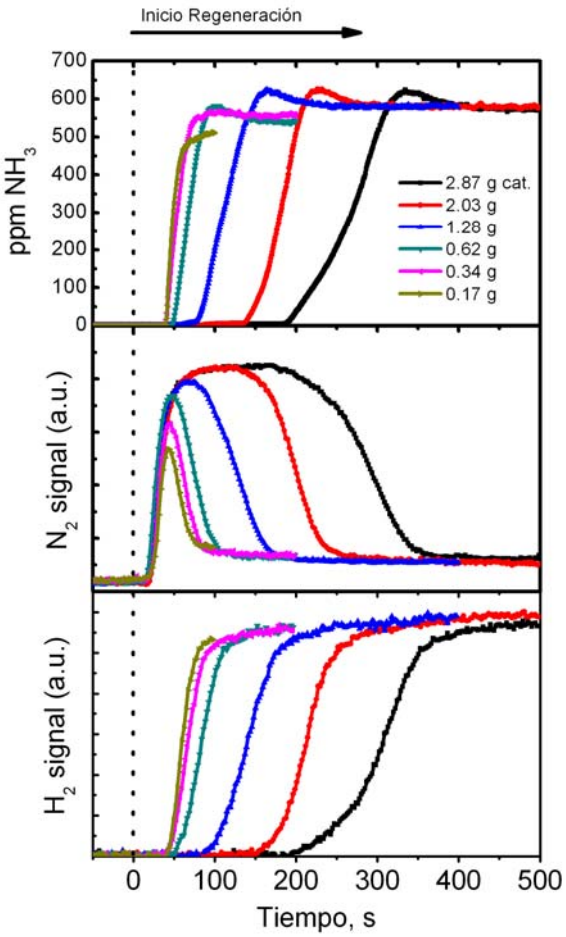


Figura 1. Evolución con el tiempo de la concentación de NH_3, N_2 e H_2 para diferentes longitudes de lecho.

AGRADECIMIENTOS

Al MICINN (Proyecto CTQ2009-125117) y Gobierno Vasco (Proyecto GIC07/67-JT-450-07).

BIBLIOGRAFÍA

[1] W.S. Epling, L.E. Campbell, A. Yezerets *et al.*, *Catal. Rev.* 46 (2004) 163.
[2] L. Cumaranatunge, S.S. Mulla, A. Yezerets *et al.*, *J. Catal.* 246 (2007) 29.
[3] L. Lietti, I. Nova, P. Forzatti, J. *Catal.* 257 (2008) 270.
[4] B. Pereda-Ayo, D. Duraiswami, J.R. González-Velasco, *J. Chem. Eng.*, (2011), doi: 10.1016/j.cej.2011.02.052 (2011).

APLICACIÓN DE NUEVAS TECNOLOGÍAS EN LA SÍNTESIS DE MATERIALES MESOPOROSOS

T. Sánchez[1], P. Salagre[1], Y. Cesteros[1]

[1] *Facultat de Química. Universitat Rovira i Virgili. C/Marcel·lí Domingo s/n 43007 Tarragona, España, tatiana.sanchez@urv.cat*

INTRODUCCIÓN

Las hectoritas son arcillas del grupo de las esmectitas con fórmula molecular $Si_8Mg_{6-x}Li_xO_{20}(OH)_4M^{n+}.H_2O$. La utilización de hectoritas ha resultado de gran interés tanto en el campo de la catálisis como en la preparación de composites [1]. Los métodos clásicos de síntesis incluyen altas temperaturas (>623K) o largos tiempos de tratamiento hidrotérmico a bajas temperaturas (393K). Para minimizar estas desventajas se ha recurrido a utilizar nuevas tecnologías en las síntesis de materiales, como microondas en tratamientos hidrotérmicos reduciendo los tiempos sin afectar la cristalinidad del material [2] y ultrasonidos para obtener mezclas más eficientes de reactivos [3]. Una gran desventaja de la aplicación de hectoritas en catálisis es el colapso de su estructura a temperaturas relativamente bajas. La síntesis de hectoritas deslaminadas conformadas por láminas agregadas que generan mesoporos puede ser una buena opción para minimizar este tipo de problemas.

En el presente trabajo describiremos la síntesis de hectorita mesoporosa deslaminada, empleando ultrasonidos en la etapa de mezcla de reactivos y microondas o calentamiento convencional en el tratamiento hidrotérmico que se realizó a pH 7. Estas hectoritas se utilizaron como soporte de catalizadores de cobre, metal que favorece la ruptura selectiva del enlace C-O. Los catalizadores se han preparado mediante diferentes métodos para su utilización en la reacción de hidrogenolisis de glicerol a 1,2 propanodiol.

EXPERIMENTAL

Las hectoritas mesoporosas deslaminadas se prepararon tomando como referencia el método reportado por Iwasaki y colaboradores [4**]**. Una solución acidificada de silicato de sodio se mezcló con $MgCl_2$ y LiF en la relación Si:Mg:Li= 4,00:2,60:0,40. Se adicionó LiOH, para obtener un precipitado. La suspensión resultante se mantuvo en ultrasonidos (US) 20 y 60 minutos para estudiar la influencia de este parámetro, después se filtró y se lavó hasta obtener pH 7. Se preparó una suspensión con cloruro de trimetildodecilamonio (AQ) en una proporción Li:AQ= 1:1 y se llevó a tratamiento hidrotérmico en autoclave por irradiación con microondas ($HD_{20}Mw$ y $HD_{60}Mw$) a 453K durante 1h y mediante calentamiento convencional ($HD_{20}C$ y $HD_{60}C$) a 453K durante 2h. Las muestras se calcinaron a 893K durante 75 minutos.

Los catalizadores se prepararon mediante 3 métodos: 1)intercambio catiónico (int) con una solución de $CuSO_4$ y reducción *in situ*, 2) impregnación (Imp) con una solución etanólica al 15% de $Cu(NO_3)_2$, ultrasonidos durante 15 minutos y eliminación del disolvente en un rotavapor. Por último se calcino a 723K durante 2h, y se redujo en flujo de H_2 durante 2 h a 573K, 3) mezcla de sólidos (Sol) con una suspensión en decano al 15% de $Cu(NO_3)_2$ en ultrasonidos durante 15 minutos. Se decantó el solvente.

Los procedimientos de calcinación y reducción se realizaron en las mismas condiciones que en el apartado 2). La reacción de hidrogenolisis de glicerol se llevó a cabo en un reactor batch a 473K durante 8 y 24h a 40 bares de H_2 y agitación de 400 rpm.

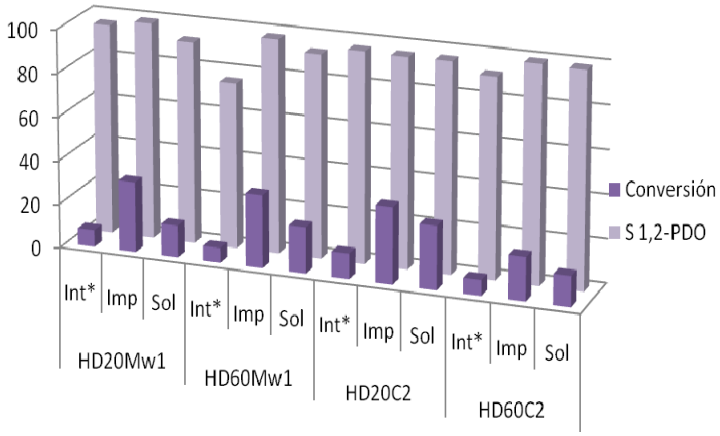
RESULTADOS Y DISCUSION

Tabla 1. Caracterización de las hectoritas deslaminadas.

hectoritas	DRX (060) (t.c) d (nm)	Area BET m^2/g	CEC meq/100g	Si/Mg (1,5)	Mg/Alc* (6,5)
$HD_{20}Mw$	6,5	603	75,7	1,46	68,97
$HD_{60}Mw$	7,8	572	63,7	1,43	38,85
$HD_{20}C$	6,0	563	61,6	2,05	40,69
$HD_{60}C$	6,8	536	51,2	2,21	10,41

*Alcalinos= $Li^+ + Na^+$ = Alc

En la tabla 1 se resume la caracterización de las hectoritas mesoporosas deslaminadas sintetizadas. Todas las muestras presentan hectorita como única fase cristalina tal como se ha observado por DRX. La utilización de microondas y ultrasonidos favorece la obtención de un material más cristalino (tamaño de cristalito (t.c) mayor). Son también destacables los mayores valores de área y CEC obtenidos cuando se utiliza microondas. La presencia de diferentes cantidades de vacantes alcalinas (Li^+, Na^+) en la estructura explicaría estas propiedades. Los altos valores de la relación Mg/Alc ratifican este hecho.



**24 h. de reacción.*

Figura 1.Hidrogenolisis del Glicerol.

En la figura 1 se observan los tests catalíticos realizados con las hectoritas deslaminadas mesoporosas en la hidrogenolisis de glicerol. Cabe resaltar que en la mayoría de los casos la selectividad a 1,2-propanodiol fue superior al 91% y que las mejores conversiones se obtuvieron con los catalizadores preparados por el método de impregnación (entorno al 35% en 8h.). Estos resultados son interesantes desde el punto de vista que las hectoritas preparadas pueden controlar la fuerte tendencia del cobre a sinterizarse en las condiciones en las que se realiza la reacción.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el soporte financiero del Ministerio de Educación y Ciencia de España y fondos FEDER (CTQ2008-04433/PPQ)

BIBLIOGRAFÍA

[1] K. A. Carrado, *Appl. Clay Science* 17, (2000) 1.
[2] I. Vicente, P. Salagre, Y. Cesteros, F. Guirado, F. Medina, J. E. Sueiras. *Appl. Clay Science* 43 (2009) 103.
[3] S.P. Katdare, V. Ramaswamy, A.V. Ramaswamy, *Microporous Mesoporous Mater* 37 (2000) 329.
[4] T. Iwasaki, M. Reinikainen, Y. Onodera, H. Hayashi, T. Ebina, T. Nagase, K. Torii, K. Kataja, A. Chatterjee. *Appl. Surf. Sci.* 130-132 (1998) 845.

SÍNTESIS DE ZEOLITAS MEDIANTE ABLACIÓN LÁSER

M. Navarro[1, 2], A. Mayoral[3], E. Mateo [1], R. Lahoz [4], X. de la Fuente [4], J. Coronas[2]

[1] *Departamento de Ciencias de la Tierra. Universidad de Zaragoza (España). martanv@unizar.es*
[2] *Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente. Universidad de Zaragoza (España).*
[3] *Laboratorio de Microscopias Avanzadas (LMA), Instituto de Nanociencia de Aragón (INA), Universidad de Zaragoza (España).*
[4] *Laboratorio de Procesado de Materiales por Láser. Instituto de Ciencias de Materiales de Aragón. CSIC. Universidad de Zaragoza (España).*

INTRODUCCIÓN

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos que presentan una estructura microporosa regular formada por cavidades abiertas de dimensiones moleculares, comúnmente ocupadas por cationes intercambiables. Este hecho confiere a las zeolitas una serie de propiedades que hacen que puedan ser utilizadas en campos como la adsorción y catálisis. En este trabajo se ha estudiado la interacción del láser con una disolución precursora zeolítica, con el objetivo de analizar los posibles efectos del láser en términos de nucleación y crecimiento cristalino. La comprensión de estos procesos es importante a la hora de controlar el tamaño y la morfología de los cristales zeolíticos, y en este sentido, la zeolita estudiada (silicalita-1, altamente silícea y estructura de tipo MFI), se ha aplicado en multitud de trabajos como modelo de estudio [1].

EXPERIMENTAL

El gel de síntesis utilizado presenta la siguiente relación molar: 0,3 hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH): 1 tetraetilortosilicato (TEOS): 150 H_2O. Tras mezclar los componentes, el gel se agita durante 4 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, se seleccionan 3 muestras de 3,5 mL cada una y se irradian sus superficies, barriéndolas con un láser de Nd-YAG, durante ¼ hora, 1 hora y 4 horas, respectivamente. Además, una muestra sin irradiar (blanco) se ha utilizado para comparar los resultados. A continuación, cada disolución se somete a síntesis hidrotermal a una temperatura de 180 °C durante 24 horas.

RESULTADOS y DISCUSIÓN

Las muestras de gel se han analizado mediante HRTEM, observándose la presencia de partículas cristalinas de composición silícea y dimensiones en torno a los 3 nm en todas las muestras irradiadas y no así en la muestra sin irradiar. Este hecho demuestra el efecto en la nucleación zeolítica que ha producido el láser, aunque mediante esta técnica no ha sido posible determinar las diferencias en la nucleación entre las muestras irradiadas. Por otro lado, los cristales sintetizados por procesos hidrotermales se han analizado por XRD, siendo la silicalita-1 la única fase zeolítica presente. Además, se ha realizado un estudio granulométrico (Fig. 1) de los cristales, detectándose una disminución en el tamaño desde la muestra sin irradiar (mediana: 3,6

μm) a la muestra irradiada durante 4 horas (mediana: 0,583 μm), con el aumento del tiempo de irradiación. Asimismo, se ha producido una homogeneización en el tamaño cristalino, es decir, la interacción entre el láser y el gel ha favorecido la nucleación frente al crecimiento, dando lugar a mayor número de cristales y de menor tamaño. Por otra parte, imágenes de SEM constatan la existencia de un cambio morfológico entre las muestras sin irradiar (L*c*> L*a*> L*b;* siendo L*i* la dimensión a lo largo del eje *i*) y las irradiadas (L*c*> L*a* ≈ L*b)*(Fig. 2), y la reproducibilidad de los experimentos en términos de tamaño y morfología de los cristales obtenidos.

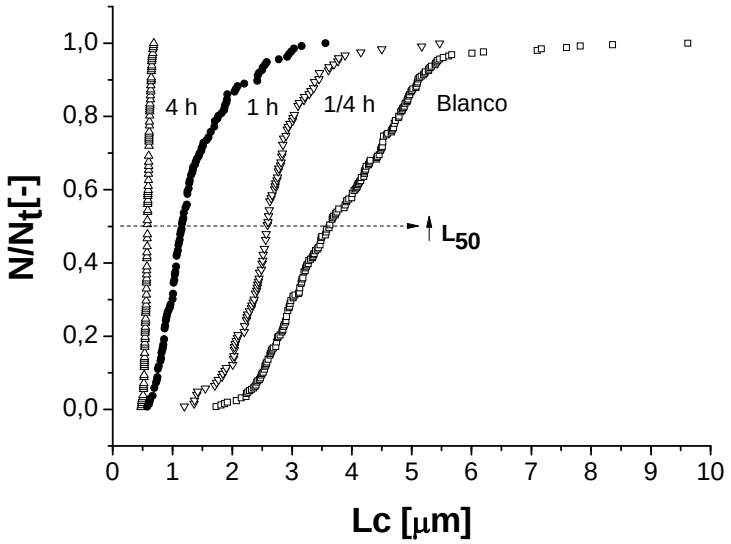


Figura 1. Tamaños acumulados de la muestra de silicalita-1 sin irradiar y de las irradiadas durante ¼ de hora, 1 hora y 4 horas; siendo L_{50} el percentil cincuenta o la mediana.

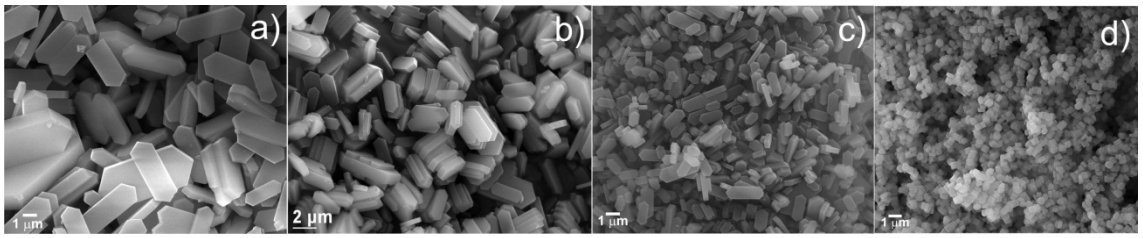


Figura 2. Micrografía SEM de cristales de silicalita-1 sintetizados mediante procesoshidrotermales de a) muestra de blanco, b),c),d) muestras irradiadasdurante ¼ de hora,1 hora y 4 horas,respectivamente.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece la financiación del Ministerio de Ciencia e Innovación (MAT2010-15870) y del Gobierno de Aragón.

BIBLIOGRAFÍA

[1] B. Tokay, M. Somer, A. Erdem-Senatalar, F. Schüth, R.W. Thompson. *Microporous Mesoporous Mater.*; 118 (1-3): 143-151 (2009)

BIOCATALIZADOR INMOVILIZADO BASADO EN ALGINATO PARA LA TRANSFORMACIÓN DE CARBOHIDRATOS

L. Fernández-Arrojo [1], B. Rodríguez-Colinas [1], P. Gutiérrez-Alonso [2], M. Fernández-Lobato [2], M. Alcalde [1], A.O. Ballesteros [1], F.J. Plou [1]
[1] *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, 28049 Madrid*
[2] *Centro de Biología Molecular Severo Ochoa (UAM-CSIC), 28049 Madrid*
Email: fplou@icp.csic.es

INTRODUCCIÓN

Los carbohidratos constituyen el material biológico más abundante en la naturaleza, pudiendo utilizarse como materia prima para una gran variedad de procesos. Por ello, las enzimas implicadas en su transformación (especialmente glicosidasas) tienen un enorme interés. La transformación enzimática de carbohidratos puede verse favorecida si se inmoviliza la enzima en un soporte sólido, ya que este proceso facilita la separación del biocatalizador y su reutilización, pudiendo favorecer además su estabilidad operacional. Los métodos de inmovilización basados en la adsorción suelen ser inadecuados para estas biotransformaciones ya que las reacciones tienen lugar en un medio acuoso y la enzima se desprende progresivamente del soporte (lixiviación).

Uno de los métodos de inmovilización más interesantes es el atrapamiento en geles de alginato cálcico, debido a la facilidad para llevarlo a cabo, la ausencia de cambios conformacionales en la estructura de la enzima y la elevada actividad recuperada. No obstante, esta metodología presenta todavía ciertos inconvenientes: baja estabilidad mecánica, pérdida de calcio, actividad volumétrica inferior a 10 U/ml[1] y, especialmente, la lixiviación de la enzima, ya que los poros de la red de alginato son excesivamente grandes para la mayor parte de éstas.

En este trabajo se describe un procedimiento para la obtención de biocatalizadores inmovilizados sumamente útiles para la transformación de carbohidratos, aplicables a la obtención de oligosacáridos prebióticos, jarabes de glucosa/fructosa, etc. La estrategia es extrapolable a enzimas de todo tipo, incluidas las fuertemente glicosiladas, para las que los métodos de inmovilización covalente suelen dar lugar a valores muy bajos de actividad recuperada y de actividad volumétrica.

EXPERIMENTAL

Preparación de los biocatalizadores: Se prepararon 30 ml de una disolución de alginato sódico SG-300 al 4% (p/v) en agua. A continuación, 25 g de esta disolución se añadieron sobre 25 ml de una disolución enzimática. Tras conseguir una mezcla homogénea, se goteó -con ayuda de una bomba peristáltica- sobre 250 ml de una disolución 0.2 M de $CaCl_2$ en tampón acetato sódico 50 mM (pH 5.6).

Determinación de la actividad enzimática: La liberación de azúcares reductores se midió mediante el método del ácido dinitrosalicílico (DNS). El ensayo se realizó empleando una disolución de sacarosa 100 mg/ml, en placas de 96 pocillos de fondo plano. Una unidad de actividad enzimática (U) se definió como aquella capaz de formar un µmol de azúcar reductor por minuto bajo las condiciones de reacción anteriormente descritas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se ha desarrollado un procedimiento para la inmovilización de diversas enzimas (Tabla 1) por atrapamiento en geles de alginato cálcico, seguido de un proceso de secado controlado. A los biocatalizadores obtenidos (Fig. 1) se les ha denominado "DALGEEs" *(Dried ALGinate-Entrapped Enzymes)*[2]. Dichos biocatalizadores pueden ser empaquetados en un reactor de lecho fijo para la producción en continuo de azúcares prebióticos y/o jarabes de fructosa/glucosa. El DALGEE no recupera su volumen inicial (previo al secado) al entrar en contacto una disolución concentrada de un azúcar.

Tabla 1. Biocatalizadores tipo DALGEE preparados por el método descrito.

Enzima	Procedencia	Actividad (U/g)	Aplicación
Fructosiltransferasa	*Aspergillus aculeatus*	180	Fructooligosacáridos
Inulinasa	*Aspergillus niger*	255	Oligofructosa
β-fructofuranosidasa	*Rhodotorula dairenensis*	15	Jarabes de fructosa/glucosa
β-galactosidasa	*Bacillus circulans*	380	Galactooligosacáridos

El biocatalizador DALGEE destaca por su alta actividad volumétrica, siendo un candidato idóneo para producir oligosacáridos prebióticos en reactores de volumen reducido. La ventaja más importante, a nivel industrial, es la alta estabilidad operacional. Así, aplicado el DALGEE de la fructosiltransferasa de *A. aculeatus* mantiene su actividad catalítica en el reactor durante al menos 30 días (Fig. 1), a 35 ºC y alimentado con 600 g/l sacarosa. Por otro lado, dado su bajo contenido en agua, presenta gran resistencia a la biodegradación o contaminación microbiana.

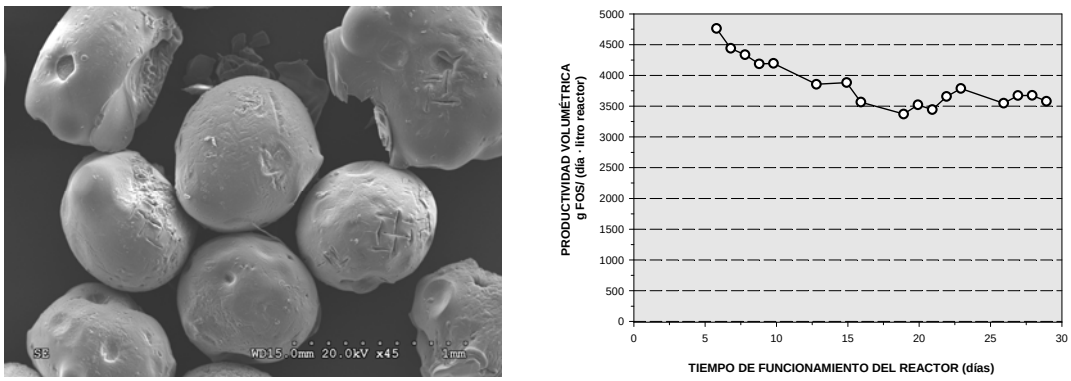


Figura 1. (Izda) Microfotografía SEM (x45) de biocatalizador DALGEE. (Dcha) Productividad del biocatalizador DALGEE en la síntesis de fructooligosacáridos.

El sistema es aplicable a procesos biotecnológicos para la transformación de hidratos de carbono (producción de oligosacáridos prebióticos, jarabes de glucosa/fructosa, hidrólisis de lactosa, degradación de polisacáridos como almidón o celulosa, etc.).

BIBLIOGRAFÍA

[1] A. Gómez de Segura, M. Alcalde, M. Bernabe, A. Ballesteros, F.J. Plou, *J. Biotechnol.* 124 (2006) 439-445.

[2] L. Fernández-Arrojo, M. Alcalde, F.J. Plou, A. Ballesteros, M. Fernández-Lobato, P. Gutiérrez-Alonso. Patente Española 200930001 (2009). PCT/ES2010/070104.

INMOVILIZACIÓN Y ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LIPASAS EN CARBONES MESOPOROSOS

M. Quirós, A. B. García, M. A. Montes-Morán

Instituto Nacional del Carbón, CSIC. Francisco Pintado Fe, 26, Apartado 73, 33080-Oviedo.
Email de contacto: miguel.montes@csic.es

INTRODUCCIÓN

La inmovilización de los biocatalizadores permite mejorar tanto sus propiedades operacionales como su estabilidad, facilitando su aplicación en procesos industriales. Entre las metodologías disponibles, la inmovilización de biomoléculas en soportes sólidos es una herramienta muy útil1 [1]. En este trabajo se ha investigado el potencial de carbones activados mesoporosos como soportes para la inmovilización de enzimas y se ha determinado la actividad del derivado biocatalítico enzima/soporte resultante. Para ello, se han seleccionado varios carbones mesoporosos y dos lipasas de *Candida antarctica* (CALA y CALB), estudiándose la influencia de las propiedades superficiales del soporte en el proceso de inmovilización y en la posterior actividad catalítica del sistema enzima/soporte. La medida de la carga enzimática, la actividad catalítica y la posibilidad de reutilización de los sistemas inmovilizados preparados han permitido estimar la idoneidad de estos materiales como soportes.

EXPERIMENTAL

Se ha partido de un carbón activado comercial (MB) con una distribución de poros bimodal, en el rango de los micro y mesoporos. A partir de este material, se prepararon otros soportes mediante: i) oxidación en seco en un plasma frío de oxígeno (MB-LTA) y ii) un tratamiento térmico a alta temperatura en atmósfera inerte (MB-1500). La caracterización de los materiales incluyó la determinación de distintos parámetros texturales, calculados a partir de las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K. Además se emplearon técnicas para evaluar el efecto de los tratamientos sobre la química superficial de los soportes (XPS, TPD). Se llevaron a cabo medidas del potencial zeta de los soportes mediante una técnica basada en la microelectroforesis. Las lipasas A y B de *Candida antarctica* (CALA,CALB), obtenidas en su forma liofilizada, se utilizaron sin tratamiento previo, disueltas en H_2O Milli-Q e inmovilizadas en los materiales de carbono mediante adsorción en fase líquida en un rango de pH entre 4 y 8. El porcentaje de proteína adsorbida ha sido determinado por espectrofotometría UV y la actividad catalítica de los sistemas inmovilizados, mediante la resolución cinética del (±)-1-Feniletanol, empleándose HPLC para seguir la reacción.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La caracterización textural puso de manifiesto el carácter bimodal de los soportes (Figura 1). El tratamiento de oxidación no provoca cambios aparentes en la capacidad de adsorción de N_2 a 77 K, mientras que el tratamiento a alta temperatura reduce el volumen de microporos. Los efectos de los tratamientos en la composición atómica de

la superficie de los soportes se detectaron mediante XPS, obteniéndose porcentajes atómicos de O en MB, MB-LTA y MB-1500 del 5%, 26% y 1,7%, respectivamente.

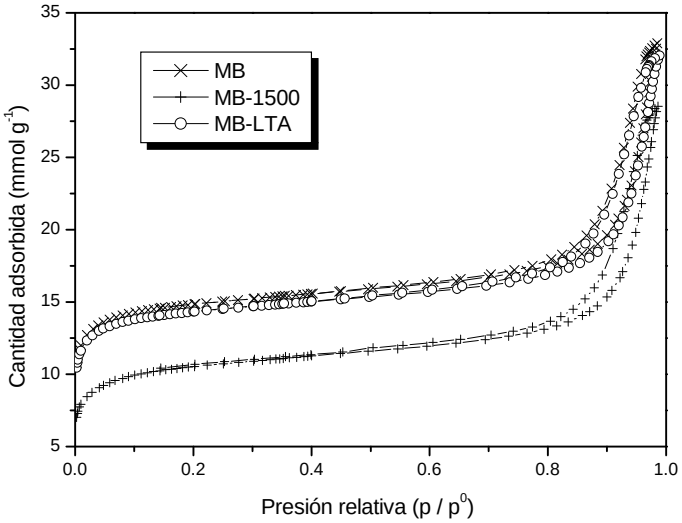


Figura 1. Isotermas de adsorción de N_2 a 77 K de los soportes estudiados.

Las conversiones de feniletanol a feniletil acetato frente al tiempo de varios sistemas biocatalíticos preparados a pHs 4, 6 y 7 se muestran en la Figura 2.

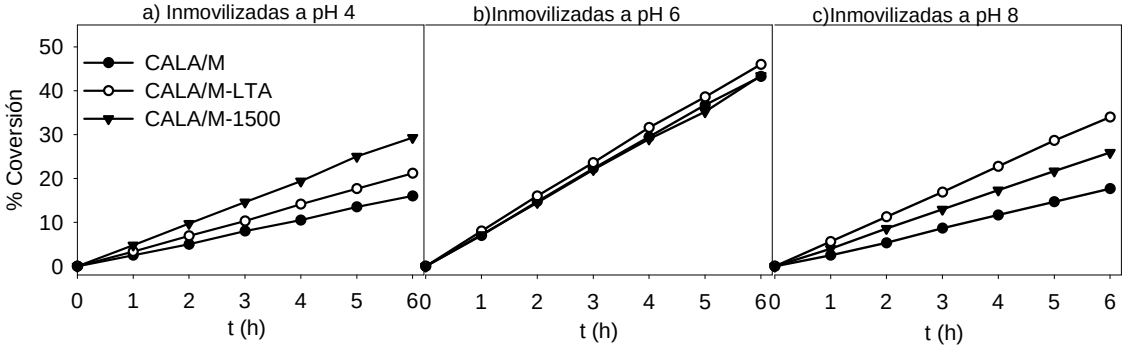


Figura 2. Actividad catalítica de tres sistemas CALA/carbón mesoporoso

Los resultados obtenidos reflejan una gran influencia del pH de inmovilización sobre la carga enzimática y la actividad catalítica. Se pone, además, de manifiesto que mediante la combinación de una química superficial del soporte adecuada y el pH de inmovilización es posible modular tanto la carga enzimática, como la actividad catalítica del sistema enzima/material de carbono. Un aspecto importante a tener en cuenta es que las lipasas comerciales, sin tratamiento previo, en las condiciones de reacción ensayadas, no presentaron apenas actividad. Finalmente, se llevaron a cabo diversos experimentos de reutilización de los sistemas biocatalíticos preparados. En concreto, el sistema CALA/M-LTA, inmovilizado a pH 6, mantuvo su actividad catalítica durante al menos 10 ciclos de reacción [2].

BIBLIOGRAFÍA

[1] L. Cao, Carrier-bound Immobilized Enzymes: Principles, Application and Design, 2006, Wiley-VCH.
[2]. M. Quirós, A.B. García, M.A. Montes-Morán, *Carbon* 49 (2011) 406-415.

CARACTERIZACIÓN VIBRACIONAL DE CATALIZADORES BIO-NANOHÍBRIDOS PARA LA REACCIÓN DE EPOXIDACIÓN DE LA CHALCONA

R.-A. Miranda[1], E. Finocchio[2], F. Medina[1], G. Ramis[2] J. Suiras[1] y A.M. Segarra[1*]

[1]*Departament d'Enginyeria Química, Universitat Rovira I Virgili Av. Països Catalans, 26, Campus Sescelades, Tarragona, España 43007.*
[2]*Dipartimento di Ingegneria Chimica e di Processo G.B. Bonino, Università di Genova, P.le J.F.Kennedy 1, Genova, Italia 16129.*
**E-mail: anamaria.segarra@urv.cat; Fax: +34 977 559621; Tel:+34 977 559651*

INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, la síntesis de nuevos materiales nanohíbridos basados en biomoléculas y materiales laminares tipo hidrotalcita (HTs) ha recibido una considerable atención por su amplio campo de aplicación. Particularmente la inmovilización de aminoácidos (AA) en HTs es interesante por sus aplicaciones como catalizadores quirales.[1] En la literatura se encuentran diferentes protocolos para la inmovilización de AA, sin embargo la naturaleza y estabilidad de la interacción no ha sido ampliamente estudiada. En el presente trabajo, diferentes materiales bio-nanohíbridos basados en L-leucina (L-Leu) inmovilizada en HTs han sido sintetizados y caracterizados por diferentes métodos. Se ha estudiado en profundidad la interacción entre el AA y el soporte mediante espectroscopia FT-IR por ser una técnica poderosa en el análisis de interacciones orgánico/inorgánico[2]. Los resultados obtenidos permiten entender la naturaleza y estabilidad de la interacción, así como las propiedades catalíticas de los nanohíbridos sintetizados.

EXPERIMENTAL

Materiales nanohíbridos basados en L-Leu inmovilizados en HT fueron sintetizados por cuatro métodos: Método 1: 40ml de solución de L-Leu (30 y 60mM) fueron mezclados con 500mg de HTs previamente rehidratada bajo ultrasonidos (HT_{rus}) durante 1 h. y agitada durante 30 min. Método 2A: A 500mg del soporte (HT calcinada (HT_c), o HT con cloruros, HT_{Cl}) se añadió 40ml de una solución de L-Leu (0.16M), la mezcla fue tratada con ultrasonidos (1h) y posteriormente puesta en agitación a 80ºC (3h). Método 2B: Se siguió el método 2A usando HT_c sin tratamiento con ultrasonidos. Método 3: La HT_{rus} previamente sintetizada fue mezclada con 40ml de una solución de L-Leu (0.16M) y agitada 3h a 80ºC. Todos los materiales fueron sintetizados bajo atmósfera de Ar, usando agua descarbonatada y nombrados L-Leu/HT-X_y (donde HT= tipo hidrotalcita, X= método 1 2 o 3, Y= cantidad total de AA inmovilizado calculado por TOC). Todos los materiales se caracterizaron por DRX, ^{27}Al y ^{13}C-*MAS*-RMN, TG y HRTEM. Además se hizo un estudio en profundidad de la interacción entre AA y soporte por FT-IR. Los materiales nanohibridos fueron probados catalíticamente en la reacción de epoxidación asimétrica de la chalcona como sigue: la cantidad de nanohíbrido correspondiente a 0.44 mmol de L-Leu inmovilizada fueron mezclados con bromuro de tetrabutilamonio (0.042 mmol), NaOH 5M (0.43ml) y hexano (3ml). Se agregó $H_2O_{2(ac)}$ (0.19ml) y chalcona (1.44 mmol). La mezcla fue agitada a 25ºC durante 90min. La conversión se determinó por ^{1}H RMN y el %ee hacia *trans*-(2R,3S)-epoxi-1,3-difenil-propan-1-ona por HPLC usando la columna ChiralPak IA.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El difractograma de rayos X de los materiales sintetizados con el método 1 L-Leu/HT_{rus}-$1_{0.22}$ y L-Leu/HT_{rus}-$1_{0.44}$ muestran la estructura meixnerita (JCPDS 35-0965) con un espaciado interlaminar $d_{003=}$7.7 Å. El espectro FT-IR de la L-Leu pura presenta

vibraciones del grupo NH_3^+ a 3058, 2130, 1610 y 1516 cm^{-1}, junto a las frecuencias de vibración asimétrica (ν_{asCOO-}) y simétrica (ν_{sCOO-}) del grupo COO^- a 1581 y 1407cm^{-1}, respectivamente, indicando que el AA se encuentra en su forma zwitteriónica. Sin embargo, los materiales nanohíbridos inmovilizados mediante el método 1 muestran un espectro FT-IR donde la banda de ν_{asCOO-} se desplaza a 1560 cm^{-1}, indicando la presencia de L-Leu inmovilizada en estado aniónico. Para el nanohíbrido con mayor cantidad de AA (L-Leu/HT_{rus}-$1_{0.44}$) además se aprecia la presencia de bandas muy poco intensas correspondientes a los grupos NH_3^+ y COO^- de la especie zwitteriónica. Estos resultados indican que la inmovilización ocurre principalmente fuera del espaciado interlaminar a través de una rápida reacción ácido-base entre el grupo carboxilato del AA y los grupos OH^- ubicados en los bordes del material. Sin embargo, cuando no quedan mas ^-OH accesibles la L-Leu puede inmovilizarse en forma zwitterionica. Los difractogramas de los materiales sintetizados por los métodos 2A, 2B y 3 presentan un aumento del espaciado interlaminar (15.9, 19.3 y 21.1Å, respectivamente). El espectro FT-IR del nanohíbrido sintetizado a partir de HT_c sin utilizar ultrasonidos (L-Leu/HT_{rus}-$2B_{1.06}$) muestra las bandas de vibración de los grupos NH_3^+ y COO^- a la misma frecuencia de vibración que la L-Leu pura. Sin embargo, el espectro FT-IR del nanohíbrido formado en presencia de ultrasonidos (L-Leu/HT_{rus}-$2A_{1.09}$) muestra el desplazamiento de la banda de $\nu_{as(COO-)}$ y no presenta evidencias del grupo NH_3^+, indicando que el AA se encuentra inmovilizado en la forma aniónica. Ambos tipos de L-Leu (zwitteriónica y aniónica) se observan cuando el AA es inmovilizado en la HT_{rus} utilizando el método 3. En todos los casos variaciones de intensidad en las bandas a 790 y 459cm^{-1} correspondientes a la vibración del enlace Al-OH fueron detectadas indicando posibles interacciones del AA con el Al^{3+} y/o los grupos hidroxilos unidos al Al.[2] Estos resultados muestran que la síntesis de los nanohíbridos con i) temperatura (80ºC) favorece la inmovilización del AA en el espaciado interlaminar de la HT_{rus} y ii) ultrasonidos, al aumentar la fortaleza de los centros básicos de la HT_{rus}, favorece la inmovilización del AA en forma aniónica a través de los grupos OH^- del material. Por otro lado, el intercambio aniónico está muy poco favorecido en la HT_{Cl}. El nanohíbrido L-Leu/HT_{Cl}-2A presenta el perfil de DRX de la estructura de la HT_{Cl} (JCPDS 19-0748) sin variaciones en su espaciado interlaminar, ni en la intensidad de las señales. Además, el espectro FT-IR no muestra las bandas propias de la L-Leu. Por lo tanto, el AA no se inmovilización en la superficie de la hidrotalcita.

Adicionalmente, estos materiales fueron usados como catalizadores en la epoxidación asimétrica de chalcona (Tabla 1). Los resultados demuestran que la inmovilización de la L-Leu en HT_{rus} permite la generación de un material bio-nanohíbrido con propiedades catalíticas diferentes a los materiales iniciales. La naturaleza de la interacción entre la L-Leu y la HT_{rus} afecta a la actividad y enantioselectividad de los nanohíbridos. Los materiales sintetizados con el método 1 mostraron conversiones de hasta el 85% mientras que aquellos donde la L-Leu se encuentra en el espaciado interlaminar (método 2 y 3) fueron capaces de inducir asimetría.

Tabla 1. Epoxidación de la chalcona catalizada por diferentes

Catalizador	**%C**	**%ee** *(R,S)*
HT_{rus}	6	-
L-Leu	9	-
L-Leu/HT_{rus}-$1_{0.22}$	41	0.5
L-Leu/HT_{rus}-$1_{0.44}$	85	0.6
L-Leu/HT_{rus}-$2A_{1.09}$	11	6.2
L- Leu/HT_{rus}-$2B_{1.06}$	16	12.3
L-Leu/HT_{rus}-$3_{1.04}$	14	10.9

BIBLIOGRAFÍA

[1] S. Vijaikumar, A. Dhakshinamoorthy, K. Pitchumani, *Appl. Catal. A.* 340 (2008) 25.
[2] K. Nakamoto, "Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds" John Wiley & Sons, New York, 1986. [b]Á. Fudala, I. Pálinkó, I. Kiriscsi. *Inorg. Chem.*38 (1999) 4653

SOPORTES COMPUESTOS DE METACRILATO Y SILICE FUNCIONALIZADA PARA INMOVILIZACION DE LIPASA

O. Fernández[1], C. Torres [1], I. Díaz [2], R. M. Blanco[2]

[1] *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, c/Marie Curie 2, 28049 Madrid*
[2] *Instituto de Investigación en Ciencias de la Alimentación (CIAL), CSIC-UAM, Nicolás Cabrera, 9, Campus de la Universidad Autónoma de Madrid 28049 Madrid*
E-mail: rmblanco@icp.csic.es

INTRODUCCIÓN

El empleo de biocatalizadores inmovilizados a nivel industrial requiere durabilidad y compatibilidad del soporte de la enzima con los reactores a emplear. En este sentido, uno de los requisitos principales es un tamaño de partícula lo bastante grande como para facilitar su manejo. Con el objetivo de optimizar la preparación de un biocatalizador de lipasa inmovilizada, se han sintetizado, caracterizado y estudiado materiales compuestos de distinta naturaleza, estructura y propiedades que sean compatibles con el empelo de biocatalizadores en reacciones de interés industrial en tecnología de alimentos. El punto de partida es un soporte basado en sílice mesoporosa amorfa y funcionalizado con grupos octilo [1]. Esta silice octilada (SO) permite alcanzar cargas enzimáticas de 200 mg de lipasa por gramo con actividades de unas 20000 Unidades por gramo. Por otro lado, se persigue el objetivo de aumentar el tamaño de partícula de la sílice para facilitar su manejo, pero tratando de mantener las excelentes propiedades de la sílice funcionalizada. Para ello en el presente trabajo se ha hecho uso de la capacidad cementante del metacrilato [2] para tratar de aglomerar las partículas de sílice octilada con el fin de obtener un biocatalizador compuesto que contenga tanto materia orgánica como inorgánica, con buenas propiedades de dureza, un tamaño adecuado para su uso en reactores, y que soporte buenas cargas de enzima con buenas actividades, tanto en hidrólisis como en síntesis.

EXPERIMENTAL

Para la preparación de resina de metacrilato se han seguido trabajos previos [2] probando varios reactivos de metacrilato y una fase de componente inerte consistente en agua y alcoholes, usando polivinil pirrolidona como agente director de la estructura y azobisciclohexanocarbonitrilo como iniciador. Para la preparación del los soportes compuestos, se probaron dos metodos: 1) preparando las resinas acrílicas en presencia de sílice octilada, y 2) preparando las resinas en presencia de partículas de sílice, y posterior funcionalizacion con grupos octilo. La sílice se añade en distintas proporciones después del último reactivo, antes de que empiece a producirse el endurecimiento. Los materiales resultantes se denominan SOM-x donde SOM es Sílice-Octilo-Metacrilato, y x es el peso en gramos de sílice que se logra aglomerar con el metacrilato. Los compuestos mixtos se caracterizaron por análisis termogravimétrico (ATG), absorción/desorción de N_2 y microscopia electrónica de barrido (SEM). Los detalles de los ensayos catalíticos hidrólisis de p-NPA (espectrofotometría) y la hidrólisis de tributirina se detallan en trabajos previos [3]. La actividad en reacción de

síntesis de oleato de butilo también ha mostrado excelentes resultados, mejorando la de biocatalizadores comerciales.

RESULTADOS Y DISCUSION

Cuando las resinas son sintetizadas en presencia de las sílices octiladas, se obtuvieron tamaños de partícula superiores a 100 micras con capacidad de carga de unos 100 mg/g y actividades de unas 10000 u/g (Tabla 1). Sin embargo, cuando se aglomeran partículas de pura sílice y se funcionaliza con posterioridad, se alcanza una mayor cantidad de fase inorgánica en el compuesto final, 10 g frente a un optimo de 3g en compuesto formado aglomerando sílice octilada (Tabla 1). Esta mayor cantidad de sílice conlleva valores de carga y actividad enzimática en síntesis de oleato de butilo (OB) e hidrólisis de tributirina (TB) similares a las obtenidas solo con la sílice octilada, y mayores que el catalizador comercial análogo Novozym 435. Mediante microscopia electrónica de barrido se pudo comprobar como la sílice es englobada por el metacrilato, logrando unos aglomerados de tamaño de superior a 100 μm dónde parte de la superficie hidrofóbica de la sílice octilada resulta accesible al enzima.

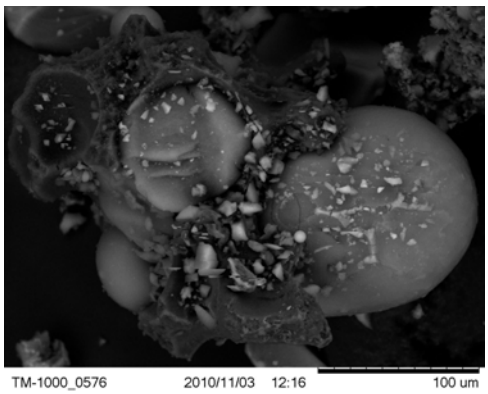


Figura 1. Imagen de SEM de SOM-10.

Tabla 1. Propiedades texturales y comportamiento de los soportes compuestos.

Soporte	S_{BET} (m^2/g)	Vp (cm^3/g)	SiO_2 (%peso)	Carga E (mg/g)[a]	Actividad TB (U/g)[b]	Actividad OB (U/g)[b]	Eficiencia (U/mg)[c]
M (resina)	61	0,32	0	58	8400		145
SO	254	2,20	92	230	20800	3840,58	90,4
SOM-2	100	0,34	20	105	12500		119
SOM-3	100	0,34	22	104	11900		114
SOM-10[d]	212	1,54	70	190	18000	3455,0	94,7
Novozym 435 ®					5000	2825,41	

[a] mg de lipasa inmovilizada por g de soporte. [b] Unidades de actividad por g de biocatalizador en reación de hidrólisis de tributirina (TB) o de síntesis de oleato de butilo (OB). [c] Eficiencia Catalítica: actividad por mg de lipasa inmovilizada. [d] SOM compuesto preparado aglomerando primero partículas de sílice y funcionalizando después con grupos octilo.

Por ultimo, en el ensayo de estabilidad realizado en acetonitrilo, el biocatalizador compuesto demostró ser estable, no perdiendo actividad significativa durante los sucesivos ciclos.

BIBLIOGRAFÍA

[1] R. M. Blanco, P. Terreros, M. Fernández-Pérez, C. Otero, G. Díaz-González, J *Mol Catal B: Enzym.* 30 (2004) 8.
[2] N. Miletic, Z. Vukovic, A. Nastasovic and K. Loos *Mol Catal B: Enzym.* 56 (2009) 196.
[3] E. Serra, E. Díez I. Díaz, R. M. Blanco, *Micropor. Mesopor. Mater.* 132 (2010) 487.

REACCIONES TÁNDEM UTILIZANDO DISTINTAS COMBINACIONES DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS

J. M. Fraile, N. García, C. I. Herrerías, J. A. Mayoral

Dep. Química Orgánica, I.C.M.A. e I.U.C.H., Universidad de Zaragoza-C.S.I.C., 50009 Zaragoza.
nugarcia@unizar.es

INTRODUCCIÓN

Los organismos vivos son capaces de llevar a cabo transformaciones químicas complejas debido a la combinación de catalizadores altamente específicos y a la compartimentación de procesos en diferentes regiones de la célula. Para conseguir procesos industriales más limpios y eficaces, la química debería tender hacia la misma estrategia para poder llevar a cabo varios procesos en un solo paso, es decir, diseñar reacciones secuenciales usando múltiples catalizadores en un mismo matraz de reacción.

Aunque en ocasiones dos o más catalizadores son compatibles en disolución, en muchos otros casos son mutuamente destructivos o desactivantes, como es el caso de catalizadores ácidos con catalizadores básicos. Una posibilidad para poder hacer compatibles esas reacciones es aislar los centros catalíticos impidiendo su interacción. En este sentido, la catálisis heterogénea ha demostrado ser una herramienta muy eficaz, ya que además de permitir el aislamiento de los centros catalíticos, permite una fácil separación de los productos de reacción así como la reutilización del catalizador en posteriores ciclos de reacción [1]. En esta comunicación se presentarán varias combinaciones de reacciones aplicando esta estrategia (Figura 1).

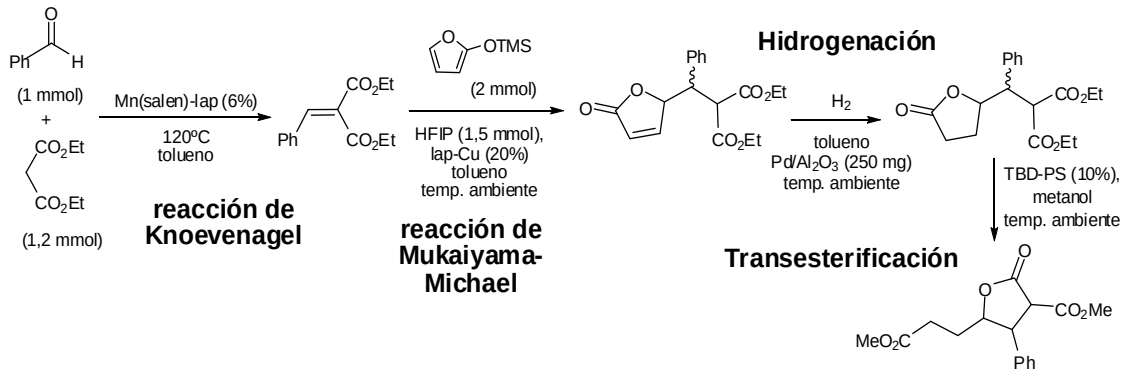


Figura 1. Secuencia de reacciones a combinar con diferentes catalizadores heterogéneos.

EXPERIMENTAL

Dos de los sólidos utilizados están disponibles comercialmente (Aldrich): Pd/Al_2O_3 y TBD-PS. El sólido Mn(salen)-laponita fue preparado según se describe en la literatura [2] y el catalizador de cobre fue preparado mediante intercambio iónico de laponita con $Cu(OTf)_2$ en metanol. Las condiciones de cada reacción están descritas en la Figura 1.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el estudio se consideraron cuatro reacciones consecutivas (Figura 1): condensación de Knoevenagel, reacción de Mukaiyama-Michael, hidrogenación y transesterificación. Antes de llevar a cabo el acoplamiento de las mismas fue necesario realizar una optimización de las condiciones de cada una de las reacciones individuales de manera que se consiguieron rendimientos superiores al 95% en todos los casos. Posteriormente, se realizaron pruebas de compatibilidad entre catalizadores de los pares de reacciones consecutivas, así como el efecto de disolvente, reactivos y (sub)productos.

En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos en las reacciones combinadas dos a dos. Los mejores resultados fueron obtenidos en la combinación Mukaiyama-Michael + Hidrogenación, donde ambos catalizadores pueden añadirse al principio de la primera reacción permitiendo obtener rendimientos globales prácticamente cuantitativos. Además la mezcla de catalizadores se recuperó y reutilizó en posteriores ciclos de reacción sin apenas pérdida de actividad. Por otro lado, en el resto de los pares estudiados se observó un descenso del rendimiento global debido a la desactivación de uno de los catalizadores implicados por algún tipo de incompatibilidad. En algunos casos esta desactivación se puede evitar mediante una filtración entre ambas reacciones, utilizando directamente el crudo sin purificar en la siguiente reacción.

Tabla 1. Resultados de las combinaciones de reacciones dos a dos.

Entrada	Combinación		Rdto global(%)
1	Knoevenagel	Mukaiyama-Michael	53
2	Mukaiyama-Michael	Hidrogenación	99
3	Hidrogenación	Transesterificación	97

A la vista de los resultados obtenidos, se puede decir que esta metodología presenta un elevado potencial ya que ha permitido simplificar procesos, minimizando el número de pasos de purificación, así como el uso de reactivos y disolventes, con la consiguiente disminución de la producción de residuos, suponiendo una mejora tanto en aspectos medioambientales como económicos. Sin embargo, también presenta algunas limitaciones en su uso, sobretodo en cuanto a compatibilidad de catalizadores entre sí y con componentes de la otra reacción, que deben ser estudiados de manera individualizada.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido posible gracias a la financiación del Ministerio de Ciencia e Innovación (CTQ2008-05138 y Consolider Ingenio 2010 CSD2006-0003).

BIBLIOGRAFÍA

[1] N. S. T. Phan, C. S. Gill, J. V. Nguyen, Z. J. Zhang, C. W. Jones, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 2209.
[2] J. M. Fraile, J. I.García. J. Massam, J. A. Mayoral, *J. Mol. Catal. A* 136 (1998) 47.

SINTESIS DE MESOESTRUTURAS DE TiO_2 MODIFICADAS CON (-)CINCONIDINA COMO SOPORTE DE CATALIZADORES DE Pt APLICADOS EN HIDROGENACION ENANTIOSELECTIVA

C.H. Campos[1], P. Reyes[1], C. Torres[1], M. Oportus[1], J.L.G. Fierro[2]

[1] *Universidad de Concepción, Facultad de Ciencias Químicas, Dpto. de Fisicoquímica, Edmundo Larenas 129 Concepción-Chile*
[2] *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP-CSIC), Grupo de Energía y Química Sostenible (EQS), c/Marie Curie s/n Cantoblanco Madrid-España*
ccampos@udec.cl – preyes@udec.cl

INTRODUCCIÓN

La hidrogenación enantioselectiva de 1-fenil-1,2-propanodiona (FPD) es de gran importancia en química fina ya que la hidrogenación de uno de sus grupos C=O es un intermedio en la síntesis de efidrina, utilizada como intermedio en la sintesis del farmaco que se usa en el tratamiento del Parkinson [1]. En los sistemas heterogéneos se ha reportado el uso de (-)cinconidina (CD) como inductor de quiralidad o co-catalizador que se agrega *in-situ* al sistema de reacción para generar mezclas enantioenrriquecidas, lo que limita la reutilización de los catalizadores pues las concentraciones óptimas de co-catalizador varían entre ciclo y ciclo. La síntesis de catalizadores donde CD se encuentre anclada en la superficie del soporte, puede generar sistemas reutilizables en ciclos batchs consecutivos. Se ha elegido sintetizar mesoestructuras de TiO_2 (TiO_2MS) debido a que confieren mayor área superficial que TiO_2 comercial y el efecto confinamiento podría potenciar la actividad y selectividad de los sistemas catalíticos.

PARTE EXPERIMENTAL

La modificación de CD se realizó como se ha reportado por Toukoniitty y col [2] obteniendose el producto trimetoxisiliado denomindado TMS-CD. La ruta de síntesis y activación de TiO_2MS se llevó a cabo de acuerdo a las metodologías reportadas en bibliografía [3,4]. Se prepararon 5 soportes con diferentes cantidades de CD que simulan las concentraciones de indcutor que se agregan en sistemas tradicionales y que van entre 0.5 y 10 $mmol_{Inductor}/Lg$. El anclaje se realizó en un matraz donde se depositaron 2.0g TiO_2MS, la cantidad necesaria de TMS-CD disuelta en tolueno y se completó con el solvente hasta un volumen de 50mL. El sistema se trató en reflujo por 12h y posteriormente se filtró y lavó con $CHCl_3$ y tolueno. El sólido obtenido se trató a reflujo con una mezcla de CH_3OH/THF por 20 h y se lavó con 100mL de n-pentano. Finalmente se secó a vacío por 4h a 393K. Los soportes obtenidos se tabularon como TiMSCD(x) donde x corresponde a la concentración nominal $mmol_{TMS\text{-}CD}/Lg$. Se prepararon 6 catalizadores al 1% en masa de Pt usando TiO_2MS activado y los 5 soportes sintetizados. La síntesis y deposición de la fase activa se realizó usando una metodología similar a la reportada por Roucoux y col [5]. La caracterización se realizó por análisis elemental (AE) C, H y N, RMN en solución (^{1}H, ^{13}C) y sólidos (^{13}C y ^{29}Si), DRIFT, DRX, isotermas de adsorción-desorción N_2 a 77K, TEM y XPS. Los ensayos catalíticos se realizaron en un reactor batch tipo Parr usando una concentración de 0.01mol/L de FPD en ciclohexano con agitación de 600 rpm y presión 40 bar de H_2 a

temperatura ambiente de 293K. El análisis de productos de reacción se realizó en un GC-MS Shimadzu GCMS-QP5050 con columna β-Dex 225 (Supelco) en condiciones pre-establecidas. Las pruebas de reutilización del catalizador más selectivo se realizaron, entre ciclos, filtrando el catalizador del medio de reacción, el que se lavó tres veces consecutivas con $CHCl_3$ y se secó en a 373K por 24 h.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De acuerdo a la caracterización de las etapas previas a la síntesis de los catalizadores se ha logrado la modificación estructural de CD y se ha obtenido TiO_2MS en una mezcla de fases que contiene nanotubos, nanofibras y trititanatos tal como se ha reportado [3]. Se logró el anclaje del inductor de quiralidad en los soportes sintetizados. En la tabla 1 se resumen las principales caracterizaciones de los catalizadores donde se puede observar los cambios estructurales y morfológicos que sufre TiO_2MS a medida que se ancla el modificador y al aumento de la dispersión metálica con el aumento del contenido de TMS-CD.

Tabla 1. Caracterización de catalizadores preparados en los soportes modificados.

Catalizador TiMSCD(x)	Conc. Real* (10^4 mol/gL)	S_{BET} (m^2/g)	d_{TEM} (nm)	Pt/N** (at súp)	X (%)	$ee_{máx}$ (%)
0.0	0.0	198	10	0	71	-
0.5	0.5	176	7	0.022	83	32
2.5	1.39	165	5	0.030	89	39
5.0	2.04	163	4	0.034	96	44
7.5	2.59	158	6	0.027	86	30
10	3.11	147	8	0.024	75	34

*Determinado por AE, **Determinado por XPS. Conversión a 240 min.

En relación a la actividad catalítica se observa una dependencia de la conversión y exceso enantiomérico (ee) en función de la cantidad anclada de TMS-CD. El más selectivo fue el soportado en TiMSCD(5.0) y este se usó para pruebas de reciclo encontrándose que la actividad disminuye con los ciclos y que el ee se mantiene constante en los 5 ciclos realizados. Esto se explica asumiendo una lixiviación de la fase activa entre ciclo y ciclo debido a que el catalizador se vuelve más selectivo al C=O de interés, asumiéndose la pérdida de algunos clusters de Pt que no están asociados a sitios modificados con TMS-CD.

CONCLUSIONES

Es posible sintetizar sistemas cataliticos basados en mesoestrutuctras de TiO_2 modificadas superficialmente con TMS-CD. Estos sistemas son útiles en la hidrogenación enantioselectiva de FPD encontrándose una dependencia de la fracción anclada de inductor con la estructura y morfología del catalizador, así como también con la actividad y enantioselectividad.

BIBLIOGRAFÍA

[1] H.-U. Blaser, F. Spindler, M. Studer, *App Catal A: General*. 221 (2001) 119
[2] I. Busygin, E. Toukoniitty, D.Y. Murzin, R. Leino, *Eur J Org Chem*. 2005 (2005) 2811
[3] D. Wanga, B. Yua, F. Zhoua, C. Wanga, W. Liu, *Mat Chem Phy.* 113 (2009) 602
[4] J.E. Sandoval, J.J. Pesek, *Anal Chem.* 61 (1989) 2075
[5] V. Mévellec, C. Mattioda, J. Schulz, J.-P. Rolland, A. Roucoux, *J Catal.* 225 (2004) 1

HIDROGENACIÓN ENANTIOSELECTIVA DEL PIRUVATO DE ETILO SOBRE ZEOLITAS CON PLATINO: INFLUENCIA DE ACIDEZ DEL SOPORTE, PRECURSOR METÁLICO Y DISOLVENTE

V. Montes, M.A. Aramendía, V. Borau, A. Marinas, J.M. Marinas, F.J. Urbano

Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie,14014-Córdoba.
q22mojiv@uco.es

INTRODUCCIÓN

Los catalizadores de Pt son los más efectivos conocidos hasta la fecha en las hidrogenaciones enantioselectivas de compuestos carbonílicos alfa-beta insaturados, empleándose, como modificadores quirales, los alcaloides de la familia de las cinconas. Son múltiples los materiales descritos en la bibliografía como soportes del metal, tales como alúminas, sílices, óxidos, zeolitas…. Estas últimas pueden presentar problemas de difusión si el sustrato es muy voluminoso pero muestran una gran efectividad a la reutilización [1].La actividad catalítica del metal está muy condicionada por el tamaño de partícula, siendo el más efectivo entre 3-6 nm, aunque existen trabajos en los que optimizando la reacción con un catalizador de tamaño de partícula medio inferior a 2nm se consiguen altos excesos enantioméricos [2]. La dispersión y el tamaño metálico son importantes ya que condicionan la forma cristalográfica y las caras expuestas del Pt. Existen estudios que demuestran que las terrazas [1,1,1] del Pt son particularmente activas en el proceso [4, 5].

Por otro lado, no se ha encontrado una relación clara entre enantioselectividad y/o velocidad de reacción y características ácido-básicas del soporte. Asimismo, el hecho de encontrar buenos resultados con coloides de platino, sugiere que el papel del soporte es secundario [6].Baiker y colaboradores demostraron que la acidez del soporte, si bien no parece jugar un papel importante en el proceso en sí, si que lo hace indirectamente, en el propio proceso de síntesis del catalizador, condicionando la morfología, dispersión y tamaño de partícula de Pt [7].

PARTE EXPERIMENTAL

Se sintetizaron cuatro catalizadores de Pt sobre dos zeolitas comerciales de características semejantes (superficie, tamaño de poro, estructura) salvo por la relación Si/Al que determinará la acidez de dicho soporte. El soporte 1 es USY CV780 con relación Si/Al=80 y el soporte 2 es USY CV300 con una relación Si/Al=5,1. La síntesis se realiza por el método de impregnación, con dos precursores distintos; el precursor 1 es acetilacetonato de platino y el precursor 2, ácido cloro platínico.

En primer lugar se trata el soporte durante 24 horas a 550ºC con un flujo de N_2. Acto seguido se vierte en 25 ml de una disolución acuosa del precursor de Pt en un 5% en peso nominal respecto al soporte. Esta suspensión se lleva al rotavapor y se elimina el disolvente. El posterior tratamiento del catalizador se lleva a cabo en mufla con una etapa de secado a 130ºC durante 2 horas y calcinación durante 6 horas a 500ºC.

La nomenclatura de los sistemas incluye un prefijo referido al soporte y un sufijo relativo al precursor metálico.

Estos catalizadores se ensayaron en la reacción de hidrogenación del piruvato de etilo con cinconidina (CD) como modificador quiral. Se utilizaron 10 ml de disolvente, 2mg de modificador, 20mg de catalizador y 200 μL de piruvato de etilo. La reacción se lleva a cabo en reactor en atmósfera de hidrógeno.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

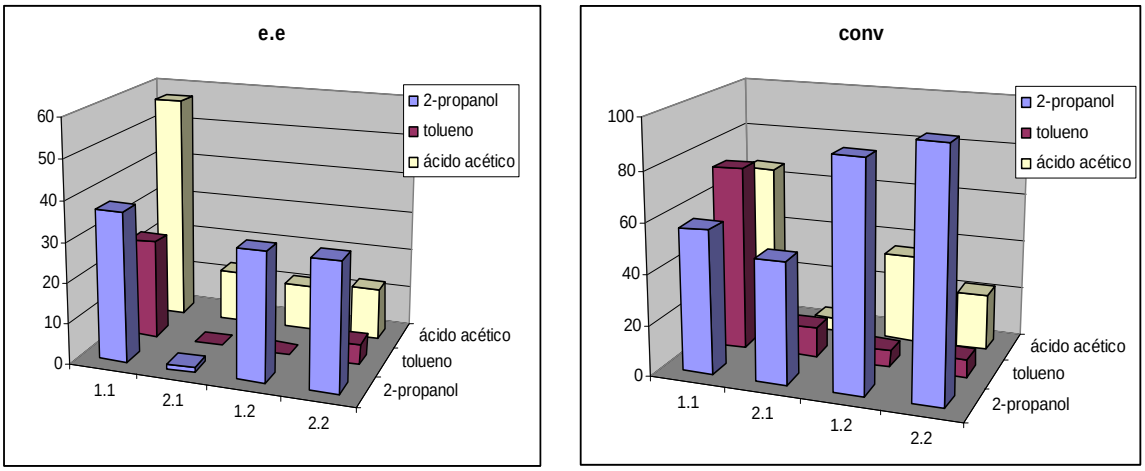


Figura 1. Resultados obtenidos con los catalizadores expresados en términos de conversión molar y exceso enantiomérico, e.e=(R-S)/(R+S) tras 17h de reacción.

En general, los mayores excesos enantioméricos corresponden al sistema 1.1 (zeolita USY de mayor relación Si/Al con Pt obtenido a partir de acetilacetonato). En términos absolutos, el mayor exceso enantiomérico (56%) se consigue con el sistema 1.1. en ácido acético. En lo que se refiere al efecto del disolvente, el mejor es el isopropanol seguido del ácido acético salvo para el catalizador 1.1.

Por microscopía de transmisión electrónica (TEM) se observa cómo el catalizador 1.1 es el único que no muestra partículas de Pt superior a los 5 nm, lo que podría explicar su elevada selectividad.

AGRADECIMIENTOS

Al MICINN (proyectos CTQ2008/01330, CTQ2010/18126), a la Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía (Proyectos P07-FQM-02695, P08-FQM-3931, y P09-FQM-4781) y Fondos FEDER.

BIBLIOGRAFÍA

[1] U. Böhmer1, F. Franke, K. Morgenschweis2, T. Bieber, W. Reschetilowski, *Catal. Today* 60 (2000) 167–173.
[2] Zuo, X.; Liu, H.; Liu, M. *Tetrahedron Lett.* 1998, *39*, 1941–1944,
[3] K. Bal´azsik et al. , *J. Mol. Catal. A*, 280 (2008) 87–95
[4] E. Schmidt, A. Vargas, T. Mallat, A. Baiker, *J. Am. Chem. Soc*. 131 (2009) 12358–12367
[5] G.A. Attard et al. ,*Catal. Today*, 114 (2006) 346–352
[6] V. Mévellec, C. Mattioda, J. Schulz, J.-P. Rolland, A. Roucoux, *J. Catal.* , 225 (2004) 1-7.
[7] F. Hoxha et al. , *J. Catal.*, 271 (2010) 115–124

CATALIZADORES DE ORO SOPORTADOS PARA LA MONOALQUILACIÓN DE AMINAS CON ALCOHOLES A TRAVÉS DE UN PROCESO *ONE-POT*

A. Corma[1], J. Navas[1], M.J. Sabater [1]

[1] *Instituto de Tecnología Química, Av. de los Naranjos, s/n. Valencia*
mjsabate@itq.upv.es

INTRODUCCIÓN

Frente a las clásicas metodologías de síntesis empleadas en la producción de aminas (sustitución nucleofílica, aminación reductiva, reducción de nitrocompuestos), surgen nuevas alternativas entre las que destaca el proceso de hidrogenación de transferencia, que presenta menos problemas que los anteriores y satisface en mayor medida los principios de la Química Sostenible [1].

El objetivo del presente trabajo es el estudio de catalizadores de oro soportados, principalmente sobre óxido de cerio (Au-CeO_2), en la reacción de acoplamiento de alcoholes y aminas para la producción de aminas monoalquiladas, a través de una reacción en cascada o proceso *one-pot*.

EXPERIMENTAL

109 mg de alcohol bencílico (1mmol), 107 mg de bencilamina (1mmol) y 91 mg de catalizador Au-CeO_2 (2,15%wt Au) [2] se incorporaron en un reactor equipado con un manómetro. La mezcla de reacción se llevó a 180^{o}C y 1bar de presión, bajo atmósfera inerte, empleando trifluorotolueno como disolvente. El transcurso de la reacción se siguió por GC utilizando n-dodecano como patrón interno.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La reacción tiene lugar en tres etapas diferenciadas: a) deshidrogenación del alcohol por parte del metal para formar un compuesto carbonílico y un hidruro metálico; 2) condensación de este compuesto carbonílico con una amina primaria para formar una imina e c) hidrogenación de este doble enlace C=N por parte de los hidruros metálicos formados en la superfície del metal para cerrar el ciclo catalítico.

Figura 1. Reacción de monoalquilacion de aminas con alcoholes.

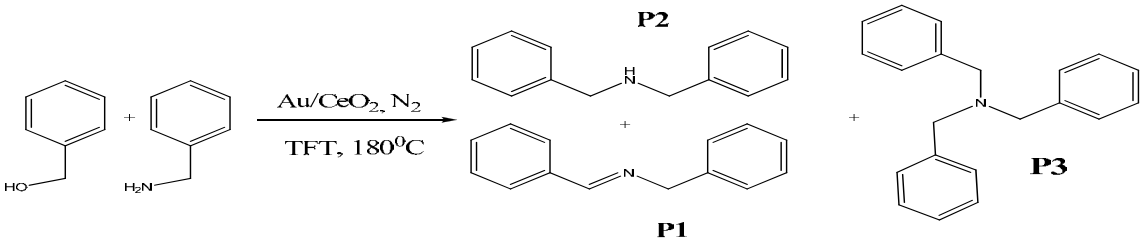
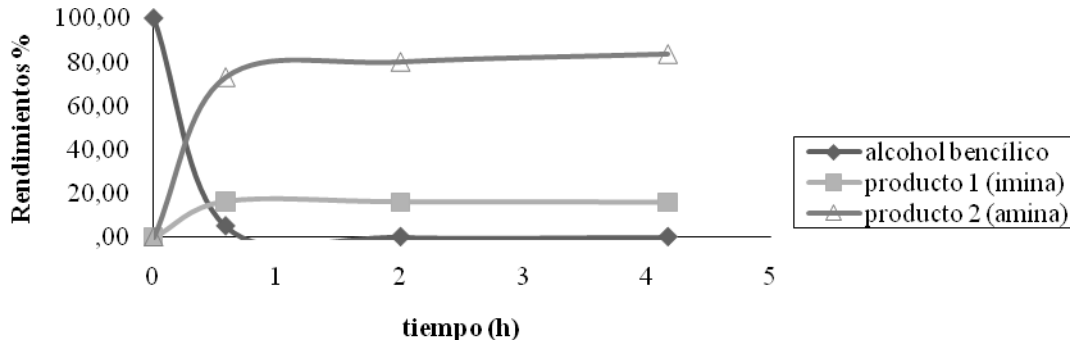


Tabla 1. Resultados de la reacción de monoalquilación

Entrada	t (h)	Conversión (%)	Rendimientos (%)		
			P1	P2	P (otros)
1	0,5	95	16	74	5
	4	100	15	84	1
2[a)]	2	94	2	85	7
3[b)]	7,5	94	8	69	1
	23	100	11	87	3

Condiciones de reacción: 1mmol alcohol bencílico, 1mmol de bencilamina, 1% mol catalizador Au-CeO2 (2,15 % Au en peso), 180^{o}C, N_2; a) reacción llevada a cabo sin disolvente; b) reacción llevada a cabo a 140^{0}C.

Figura 2.Evolucion de conversión y rendimiento de productos con el tiempo.



De los resultados obtenidos se concluye que el catalizador de Au soportado sobre óxido de cerio puede ser empleado eficientemente para catalizar la monoalquilación de bencilamina con alcohol bencílico, incluso en ausencia de disolvente. El proceso es limpio (ya que sólo genera agua como subproducto), y selectivo ya que se obtiene la amina secundaria con elevado rendimiento, detectándose otros productos secundarios indeseables tales como la amina dialquilada, a nivel de trazas. Además, la reducción del doble enlace imina no requiere el empleo de hidrógeno gas ni de equipo de presión alguno.

AGRADECIMIENTOS

Consolider-Ingenio 2010 (project MULTICAT), Spanish MICINN (Project MAT2006-14274-C02-01), Generalitat Valenciana (Project PROMETEO/2008/130).. J.N. agradece al CSIC por una beca JAE.

BIBLIOGRAFÍA

[1]P. Anastas, J. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, (1998), 160.
[2] S. Carrettin, J. Guzman, A. Corma, *Angew. Chem.*, 44 (2005), 14, 2242-2245.
[3] A. Abad, A. Corma, P. Concepcion, H. García, *Angew. Chem.*, 44 (2005),26, 4066 –4069.

COMPLEJO DE Rh ANCLADO EN XEROGELES DE CARBONO COMO CATALIZADOR PARA LA HIDROGENACIÓN DE CARVONA

C.C. Gheorghiu[1], **M.C. Roman-Martínez**[1], **C. Salinas-Martínez de Lecea**[1], **N. Job**[2]

[1] *Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Alicante, España*
[2] *Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Liège, Liège, Bélgica*
Email de contacto: cc.gheorghiu@ua.es

INTRODUCCIÓN

La inmovilización de catalizadores homogéneos (complejos metálicos) en soportes sólidos aúna los aspectos beneficiosos de la catálisis homogénea (elevada actividad y selectividad) y heterogénea (fácil recuperación del medio de reacción). Los catalizadores con estas propiedades se denominan ***catalizadores híbridos.***

El soporte tiene un papel fundamental en las características de los catalizadores híbridos. Los materiales carbonosos nanoestructurados pueden resultar convenientes para esta aplicación debido a su alta flexibilidad en propiedades texturales y en química superficial [1]. Particularmente, en el presente trabajo se estudian dos xerogeles de carbón (CX1 y CX2) de distinta porosidad. Empleando estos materiales y un complejo de Rh con ligandos diamina se plantea el objetivo de desarrollar catalizadores híbridos selectivos, recuperables y reutilizables en reacciones de hidrogenación.

EXPERIMENTAL

El complejo de rodio usado es $[Rh(COD)NH_2(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3]BF_4$, abreviado Rh(NN)Si, donde COD es el ciclooctadieno. La síntesis de este complejo ha sido previamente publicada [2]. Los xerogeles de carbón han sido preparados en la Universidad de Liège (Bélgica) [3] y han sido oxidados por tratamiento con aire (40 mL/min, 623 K, 3 horas). Los soportes se nombran CX1Ox y CX2Ox. La inmovilización del complejo se basa en la formación de un enlace covalente tipo siloxano entre la funcionalidad del ligando ($-Si(OCH_3)_3$) y grupos tipo fenol de la superficie del soporte. El procedimiento experimental es: se pone en contacto el soporte con una disolución del complejo Rh(NN)Si (0.19 $mmol/g_{soporte}$) en metanol (atm. inerte, 363 K, 21 horas) y luego se filtra el sólido. Los catalizadores se someten a un tratamiento en Soxhlet con metanol y se secan en estufa (12 horas, 100 ºC).

Los catalizadores se han probado en la hidrogenación de carvona (5 % v/v en metanol, 60 ºC, 20 bar H_2). Se ha estudiado la reutilización de los catalizadores del modo siguiente: los catalizadores híbridos se separan del medio de reacción filtrándolos, se lavan con disolvente fresco y se usan nuevamente en reacción. Los productos de reacción se han analizado por cromatografía de gases y además se ha monitorizado el consumo de H_2.

Para caracterizar los soportes y los catalizadores se han empleado las técnicas: adsorción física de gases, desorción a temperatura programada (DTP), espectroscopía de emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICP), XPS, SEM y TEM.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los dos catalizadores preparados contienen un 0.5 % de Rh en peso. Las características texturales de los soportes y de los catalizadores se presentan en la Tabla1.

Tabla1. Propiedades texturales de soportes y catalizadores.

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	V_{micro} (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)	$d_{m,\ medio}$ (nm)[a]
CX1Ox	587	0.28	0.61	15
CX1OxRh	355	0.15	0.55	15
CX2Ox	624	0.29	0.22	5
CX2OxRh	457	0.21	0.20	5

[a] $d_{m,medio}$ - diametro medio de mesoporos

Estos datos indican que el complejo se ancla en los mesoporos y bloquea parte de la microporosidad. El análisis mediante XPS de los catalizadores frescos indica que un 20 % del complejo se encuentra reducido (Rh(0)).

En la Figura 1 se presenta el consumo de hidrógeno determinado durante la reacción para el complejo Rh(NN)Si homogéneo y el catalizador CX1Ox-Rh(NN)Si en tres ciclos de reacción consecutivos. Se ha encontrado que los catalizadores híbridos son más activos que el complejo en fase homogénea y que la actividad aumenta en ciclos sucesivos.

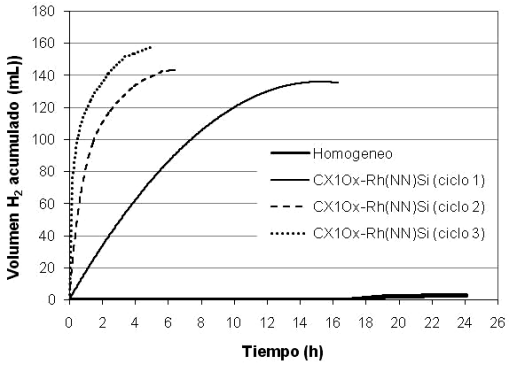


Figura 1. Consumo de H_2 en la reacción.

La Tabla 2 muestra datos de actividad y selectividad de los catalizadores híbridos. No hay diferencias importantes en actividad, pero sí en selectividad: el catalizador CX2Ox es más selectivo hacia la carvontanacetona (CT).

Tabla 2. Actividad y selectividad de catalizadores híbridos.

Muestra	Ciclo	TOF (s^{-1})(1)	Tiempo (h)	Conversión (%)(2)	Selectividad (%)(2)		
					CT	CM	Hc
CX1OxRh	1	0.14	13	92	43	41	16
	2	1.76	5	92	16	63	21
CX2OxRh	1	0.08	8	87	81	16	3
	2	1.69	5	87	76	17	7

(1) TOF inicial; (2) calculado al tiempo correspondiente.
CT – carvotanacetona; CM – carvomentona; Hc – hemicetal

En los catalizadores usados se encuentra que: no se produce un lixiviado significativo (<10 %), sin embargo, la proporción de Rh(0) ha aumentado (50 %) y se observan partículas de Rh de <5 nm (TEM).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la ayuda financiera al MICINN, proyecto MAT2009-07150, a la GV, al proyecto Prometeo 2009/047 y al MEC por la beca FPU de C.G.

BIBLIOGRAFÍA

[1] C. Freire and A.R. Silva, "Carbon anchored metal complex catalysts", *Carbon Materials for Catalysis*, P.Serp and J.L.Figueiredo (Eds.), John Wiley & Sons, (2009).
[2] L.J. Lemus-Yegres, M.C. Román-Martínez, I. Such-Basáñez, C. Salinas-Martínez de Lecea, *Mic. & Mes. Mat*. 109 (2008) 305.
[3] N. Job, A. Théry, R. Pirard, J. Marien, L. Kocon, J. N. Rouzaud, F. Béguin, J. P. Pirard; *Carbon* 43 (2005) 2481-2494.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS SOPORTADAS SOBRE MATERIALES MESOPOROSOS PARA SU APLICACIÓN EN CATÁLISIS HETEROGÉNEA

A. M. Balu, A. Pineda, J. M. Campelo, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero

Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie (C-3), Ctra. Nnal. IV, Km 396, E-14014 Córdoba, España, e-mail: z82babaa@uco.es

INTRODUCCIÓN

El diseño de catalizadores altamente activos y selectivos para la producción de compuestos de alto valor añadido ha experimentado un importante auge en las últimas décadas, debido al concienciamiento de la sociedad en temas medioambientales, a la búsqueda de nuevos procesos y metodologías más eficientes y a la vez benignas con el medioambiente, y a la necesidad de la mejora de procesos químicos, tanto del punto de vista económico como desde el punto de vista de la actividad y selectividad de los catalizadores [1]. Las nanoparticulas (NP) metálicas o de óxidos metálicos poseen propiedades interesantes (alta actividad y especificidad de interacción) comparadas con los metales. Además, se emplean soportes/materiales porosos para controlar la estabilización, la dispersión homogénea y el tamaño de dichas NP. Los materiales obtenidos se denominan NP soportadas (NPS). De esta forma, dichos materiales se sintetizan, cada vez con más frecuencia, utilizando metodologías más benignas con el medio ambiente, entre las que se incluyen el uso de disolventes (agua, etanol), las microondas y los ultrasonidos, siguiendo los principios de la Química Sostenible (Green Chemistry) [2]. Muchos de estos nanocatalizadores de diseño han sido descritos en las últimas décadas y empleados en diversas aplicaciones [3] formando, en la actualidad, algunos de ellos parte de procesos industriales [4]. En esta comunicación se describe la síntesis de nanoparticulas de oxido de hierro y de cobre soportadas sobre aluminosilicatos, su caracterización y aplicación a procesos de catálisis heterogénea.

EXPERIMENTAL

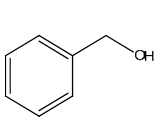
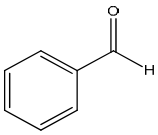
Se han sintetizado una serie de materiales mesoporosos (silicatos y metalosilicatos) con estructuras tipo SBA-15 y MCM-41. La preparación de nanopartículas metálicas soportadas de Fe_2O_3 y CuO, se ha llevado a cabo mediante dos procedimientos nuevos: la deposición por irradiación con microondas y la síntesis mediante molienda mecánica, que permiten el control de la dispersión y el tamaño de la partícula [5]. De esta manera se han sintetizado diferentes materiales con contenidos del 0,5% en peso de metal, aproximativamente. Todos los nanocatalizadores preparados se han caracterizado mediante varias técnicas instrumentales, entre las que destacan: la difracción de rayos X (DRX), la adsorción de nitrógeno, el análisis termogravimétrico (ATG), la microscopia electrónica de barrido (SEM/EDAX) y de transmisión (TEM) de alta resolución, la Resonancia Magnética Nuclear (RMN MAS del ^{27}Al), la Espectroscopia UV-VIS, la Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS) y la Espectroscopia de Resonancia Electrónica de Espin (RES). La actividad catalítica de los

materiales ha sido investigada en la reacción test de oxidación de alcohol bencílico a benzaldehído usando como oxidante el peróxido de hidrógeno, en fase líquida bajo irradiación con microondas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se muestran los resultados de la actividad catalítica para la oxidación selectiva del alcohol bencílico de los materiales sintetizados por irradiación con microondas. Las conversiones en los materiales conteniendo Cu, son bastante similares a los materiales conteniendo Fe.

Tabla 1. Actividad catalítica (conversion total, Xt) y selectividad a la formación de benzaldehido (S_{BZDO}) en la oxidación del alcohol bencílico sobre nanopartículas de Fe_2O_3 soportadas sobre materiales mesoporosos tipo MCM-41 y SBA-15[a].

Materiales	Fe (% en peso)	Sustrato	Producto	Xt (mol%)	S_{BZDO} (mol%)
Silicatos	-			-	-
Fe/Si-MCM-41	0,48			25	>99
Fe/Si-SBA-15	0,42			22	>99
Al-SBA-15	-			<15	>99
Fe/Al-MCM-41	0,54			53	90
Fe/Al-SBA-15	0,52			54	92

[a] Condiciones de reacción: 0,05 g catalizador, 2 mmol alcohol bencílico, 0,3 mL H_2O_2 50% (v/v), 2 mL acetonitrilo, potencia de irradiación con microondas: 300W, tiempo de reacción: 5 minutos.

Los nanomateriales sintetizados presentan elevadas actividades y selectividades para la oxidación de alcohol bencílico. Se ha puesto de manifiesto la existencia de un efecto sinérgico Fe/Al en el comportamiento catalítico de las nanoparticulas de óxido de hierro Fe_2O_3 soportadas sobre aluminosilicatos MCM-41 y SBA-15, dando lugar a especies más activas en las reacciones de oxidación [6].

AGRADECIMIENTOS: Proyectos Ministerio de Ciencia e Innovación (AT2009-0031, CTQ2010-18126 y CTQ2008-01330/BQU), Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía (P09-FQM-4781) y fondos FEDER.

BIBLIOGRAFÍA

[1] D. Astruc, F. Lu, J.R. Aranzaes, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 7852.
[2] P.T Anastas, J. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press: New York (1998) pp.30.
[3] C. Gonzalez-Arellano, J.M. Campelo, D.J. Macquarrie, J.M. Marinas, A.A. Romero, R. Luque, *ChemSusChem* 1 (2008) 746.
[4] L. Oro, A. Oro, D. Carmona, J.M. Fraile, *Metal Catalysis in Industrial Organic Processes*, Ed. G.P. Chiusoli, P.M. Maitlis, Royal Society of Chemistry, Cambridge (2006) pp. 79.
[5] J.M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J.M. Marinas, A.A. Romero, *ChemSusChem* 2 (2009) 14.
[6] A.M. Balu, A. Pineda, K. Yoshida, J.M. Campelo, P.L. Gai, R. Luque, A.A. Romero, *Chem.Commun.* 309 (2010) 177.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA A ESCALA ATÓMICA DE NANOCRISTALES CON APLICACIONES EN CATALISIS MEDIOAMBIENTAL

S.Trasobares [1], M López-Haro[1], J J Calvino[1], M Kociak[2], L J Allen[3], K. Yoshida[4], P Gai[4]

[1] *Universidad de Cádiz, 11510 Puerto Real, Spain.*
[2] *Laboratoire de Physiques des Solides, Université Paris Sud, 91405 Orsay, France*
[3] *School of Physics, University of Melbourne, Victoria 3010, Australia*
[4] *University of York, York JEOL Nanocentre, Heslington,York YO10 5DD, UK.*
susana.trasobares@uca.es

INTRODUCCION

En un proceso catalítico, como es el caso de los procesos de producción de hidrógeno y de purificación de gases de combustión, la efectividad del catalizador está influenciada por distintos factores; la propia morfología del catalizador, la superficie activa, la composición química y las propiedades electrónicas del catalizador. En particular en el caso de los catalizadores basados en óxidos mixtos de Cerio-Zirconio, que presentan una elevada capacidad de almacenamiento de oxígeno y que han reemplazado a los óxidos de cerio en los catalizadores de tres vías (TWC) [1-2] se observan fuertes variaciones en la química y estructura del óxido en función del pretratamiento térmico llevado a cabo sobre la muestra [3-4]. En este contexto y en particular en el campo de la catálisis, la microscopia electrónica de transmisión ha demostrado ser una herramienta imprescindible que nos ayuda a relacionar los cambios estructurales observados en la muestra con las propiedades catalíticas observadas en los sistemas [5]

En los últimos diez años la instrumentación ha avanzado hasta el punto de proveernos hoy en día con una Nueva Generación de Microscopios. Estos microscopios nos permiten actuar sobre las aberraciones de las lentes electromagnéticas, mediante correctores de aberración esférica y cromática, reduciendo así los límites de resolución, pudiéndose llegar a la visualización directa de la estructura de los materiales con resoluciones mejores que 1 Å. En este trabajo presentaremos como la microscopia de aberraciones corregidas puede aplicarse al estudio de los sistemas catalíticos, en particular se demostrará como la combinación de la espectroscopia de pérdida de energía de los electrones (EELS), las imágenes de campo oscuro a alto ángulo y la simulación de imágenes EELS a escala atómica permite obtener información sobre las características de la red de cationes en nanocristales de óxidos mixtos de cerio y zirconio. Adicionalmente se muestran los primeros resultados sobre la visualización directa de la subred de oxígenos en estos mismos óxidos utilizando un microscopio corregido en imagen

RESULTADOS

Con el fin de obtener evidencia químicas directas sobre la red de cationes en nanocristales de $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ [6], se han adquirido, usando el modo EELS espectro imagen, las señales EELS correspondientes a las transiciones Zr $M_{2,3}$ y Ce $M_{4,5}$. En este

modo de adquisición, una sonda de 1Å barre una zona definida del cristal (2.4nm x 2.16nm) adquiriendo simultáneamente la señal HAADF y EELS cada 0.5Å. Los espectros obtenidos fueron analizados individualmente obteniendo como resultado los mapas químicos con resolución atómica ilustrados en la figura 1. En el mapa químico correspondiente a la señal de Ce se observa una mayor intensidad en los vértices del rombo (indicado en la figura como referencia) mientras que en el caso del Zr está señal es más intensa en el centro del rombo. Adicionalmente, un estudio en detalle ha indicado la presencia de Zr en aquellas posiciones en las que sólo se esperaba la presencia de Ce [6] Con el fin de explicar este efecto se han simulado las imágenes EELS correspondientes a varios modelos que reflejan tanto cambios en la composición como modificaciones en el orden del sistema [7]. Esta metodología de trabajo nos ha permitido refinar la estructura del sistema identificando así variaciones composicionales en el sistema a la escala atómica.

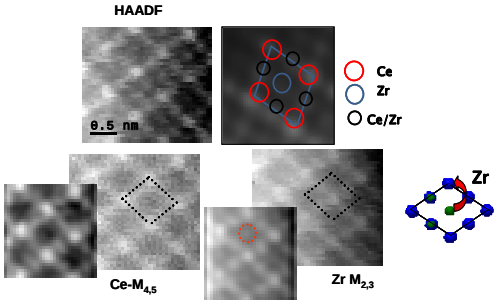


Figura 1. Imagen HAADF y mapas químicos con resolución atómica mostrando la distribución catiónica de Ce y Zr en un nanocristal de $Ce_{0.50}Zr_{0.50}O_2$.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha recibido financiación de MICINN/FEDER-EU (Project MAT2008-00889-NAN y CSD2009-00013) y la Junta de Andalucía (FQM-334). The authors acknowledge financial support from the European Union under the Framework 6 program under a contract for an Integrated Infrastructure Initiative. Reference 026019 ESTEEM.

BIBLIOGRAFÍA

[1] Trovarelli, A., *Catalysis Reviews-Science and Engineering (*1996)**,** 38, 439-520.
[2] Fornasiero, P.; Balducci, G.; Di Monte, R.; Kaspar, J.; Sergo, V.; Gubitosa, G.; Ferrero, A.; Graziani, M., *Journal of Catalysis (*1996)**,** 164, 173-183
[3]Otsuka-Yao-Matsuo, S.; Omata, T.; Izu, N.; Kishimoto, H., *Journal of Solid State Chemistry* (1998)**,** 138, 47-54.
[4] Baker, R. T.; Bernal, S.; Blanco, G.; Cordon, A. M.; Pintado, J. M.; Rodriguez-Izquierdo, J. M.; Fally, F.; Perrichon, V.*Chemical Communications* (1999), 2, 149-150.
[5] M. López-Haro, J.J. Delgado, J.M. Cies, E. del Rio, S. Bernal, R. Burch, M.A. Cauqui, S. Trasobares, J.A. Pérez-Omil, P. Bayle-Guillemaud, J.J. Calvino. *Angewandte Chemie Int. Ed.* (2010**)**, 49, 1981-1985.
[6] J. A. Pérez-Omil, S. Bernal, J. J. Calvino, J. C. Hernandez, C. Mira, M. P. Rodriguez-Luque, R. Erni, N. D. Browning, *Chem. Mater. (*2005), 17, 4282.
[7] S. Trasobares, M. López-Haro, M. Kociak, K March,F. de La Peña,J.A. Perez-Omil,J.J. Calvino, N. R. Lugg, A. J. D'Alfonso, L. J. Allen, C. Colliex, *Angewandte Chemie Int. Ed.* (2011), 50, 868 –872

ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD TÉRMICA, SULFONACIÓN Y ACTIVIDAD CATALÍTICA DE UN MATERIAL PERIÓDICO MESOPOROSO CON PUENTES FENILENOS (Ph-PMO).

D. Esquivel, M. I. López, M. A. Carmona, M. Mora, J. R. Ruiz, C. Jiménez-Sanchidrián, F. J. Romero-Salguero[1]

[1] *Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, Carretera Nacional IV-A, km. 396, 14014-Córdoba (España)*
E-mail: doloesquivel@hotmail.com

INTRODUCCIÓN

El descubrimiento en 1999 de los llamados materiales periódicos mesoporosos organosilícicos (PMOs), por tres grupos diferentes de investigación, supuso un gran avance dentro del campo de los sólidos mesoporosos. Estos materiales, a diferencia de los obtenidos por anclaje o co-condensación, conducen a una distribución homogénea de las unidades orgánicas a lo largo de la estructura silícica. La incorporación de unidades orgánicas e inorgánicas dentro de un mismo material supone grandes ventajas, ya que combina la robustez y estabilidad térmica de los sustratos inorgánicos con la posibilidad de introducir nuevos grupos funcionales en sus fragmentos orgánicos.

EXPERIMENTAL

El material PMO con puentes fenilenos, Ph-PMO, se sintetizó siguiendo el procedimiento descrito por Burleigh y col.[1]. Para el estudio de su comportamiento térmico, el material de partida se sometió a los tratamientos térmicos recogidos en la Tabla 1, dando lugar a diferentes materiales.

Tabla 1. Nomenclatura de los materiales con puente fenileno (Ph-PMO) sometidos a diferentes tratamientos térmicos

Nombre	T (ºC)	Atmósfera	Duración (h)
Ph-N_2	400	flujo de nitrógeno[a]	8
Ph-N_2:H_2O	400	flujo de nitrógeno saturado con H_2O[a]	8
Ph-air	400	flujo de aire[a]	8
Ph-air:H_2O	400	flujo de aire saturado con H_2O[a]	8
Ph-air(oven)	400	aire (mufla)	15
Ph-air(600ºC)	600	aire (mufla)	15
Ph-air(800ºC)	800	aire (mufla)	15

[a] Flujo de nitrógeno y aire a 14 ml s^{-1}

Posteriormente, cada material ha sido funcionalizado con grupos ácidos sulfónicos por reacción con ácido clorosulfónico. La actividad catalítica de estas organosílices mesoporosas funcionalizadas con grupos sulfónicos se ensayó en la esterificación de

ácido acético con etanol, tomando como referencia una resina comercial (Amberlyst-15).
Los distintos materiales se han caracterizado exhaustivamente por varias técnicas, tales como difracción de rayos-X, análisis térmico, DRIFT y ^{13}C RMN, entre otras.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los análisis de difracción de rayos-X mostraron que la mesoestructura hexagonal ordenada del material de partida, Ph-PMO, se mantuvo tras los diferentes tratamientos térmicos, como bien reflejan sus perfiles de difracción (Figura 1). En todos ellos, se observó un pequeño desplazamiento del pico (100) hacia mayores ángulos, debido a la contracción estructural causada por el tratamiento térmico aplicado [2].

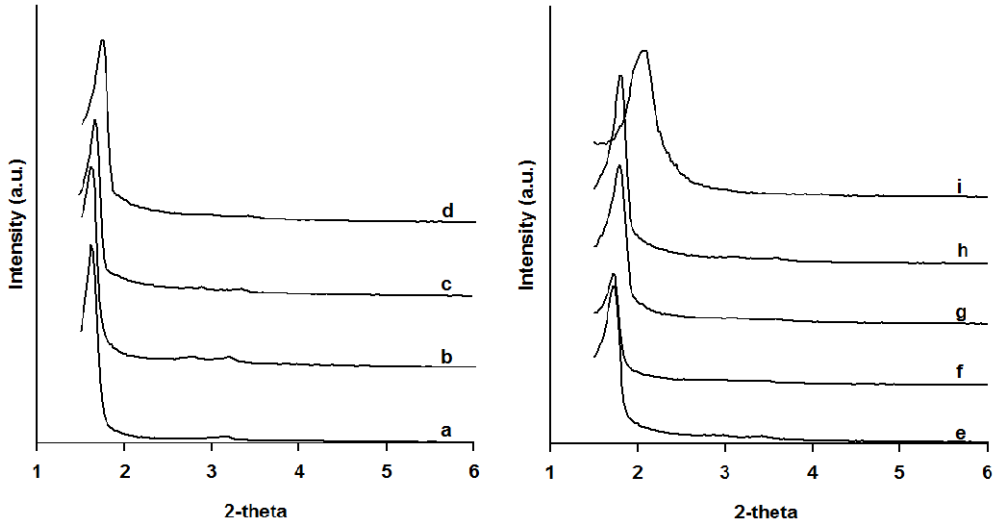


Figura 1. DRX del material con puentes fenilenos (Ph-PMO): (a) con surfactante, (B) tras la 2ª extracción, (c) Ph-N_2, (d) Ph-N_2:H_2O, (e) Ph-air, (f) Ph-air(mufla), (g) Ph-air:H_2O, (h) Ph-air(600ºC) e (i) Ph-air(800ºC).

Tras la sulfonación, los materiales conservaron las propiedades estructurales y texturales de los materiales de partida, no existiendo indicio alguno de degradación estructural durante el proceso de funcionalización. Por otro lado, todos los materiales sulfonados fueron activos como catalizadores en la esterificación de ácido acético con etanol, particularmente, aquéllos calcinados en atmósfera de aire. Algunos materiales híbridos funcionalizados fueron más activos que la resina comercial, particularmente cuando la reacción se llevó a cabo utilizando agua como disolvente.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen las ayudas concedidas por el MEC (Proyecto MAT2010-18778), la Junta de Andalucía (grupo FQM346) y los Fondos Feder (Proyecto UNCO08-1E-006).

BIBLIOGRAFÍA

[1] M. C. Burleigh, S. Jayasundera, C. W. Thomas, M. S. Spector, M. A. Markowitz, B. P. Gaber, Colloid Polym. Sci. 282 (2004) 728.
[2] D. Esquivel, C. Jiménez-Sanchidrián, F. J. Romero-Salguero, J. Mater. Chem. 21 (2011) 724.

DISTRIBUCIÓN ATÓMICA DE PLATA EN ZEOLITA A, LTA, REVELADO POR MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN CON ABERRACIÓN ESFÉRICA CORREGIDA

Alvaro Mayoral[1]*, Thomas Carey[2], Paul A. Anderson[2], Isabel Díaz[3]

[1] Laboratorio de Microscopías Avanzadas (LMA), Instituto de Nanociencia de Aragón (INA), Universidad de Zaragoza, C/ Mariano Esquillor, Edificio I+D, 50018 Zaragoza, SPAIN
Email: amayoral@unizar.es
[2] School of Chemistry, University of Birmingham, Edgbaston, Birmingham B15 2TT, UK
[3] Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC. c/Marie Curie 2, 28049 Madrid, Spain

INTRODUCCIÓN

Considerando la buena cristalinidad que presentan las zeolitas y sus grandes parametros estructurales. A priori, sería experable que fueran unos perfectos materiales para el análsis mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). Sin embargo, la baja estabilidad bajo el haz electrónico ha sido el mayor problema para la caracterización mediante dicha técnica.

Es comúnmente aceptado por parte de la comunidad científica que dicha falta de estabilidad está fuertemente relacionada con la ionización debido al daño radiolítico[1-3]. El factor crucial que limita la vida de la zeolita bajo el haz de electrones es la relación silicio aluminio. Es decir, un material rico en silicio es mucho más estable que un material con gran cantidad de aluminio. La cantidad de agua presente en la estructura está directamente asociada con la relación Si/Al y por lo tanto afecta a la estabilidad de estos materiales.

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) ha sido durante años empleada para la determinación de la estructura fina de las zeolitas[4-6]. Por desgracia, la observación de elementos externos incorporados a la estructura original no es tan sencilla y una completa caracterización continúa siendo complicada. Con tal objetivo, la microscopía electrónica de transmisión en modo barrido (STEM) en conjunto con el detector de alto ángulo es un método más apropiado ya que la imagen depende del número atómico de los elementos.

En este trabajo se ha combinado esta técnica en un microscopio de aberración corregida permitiendo obtener resolución atómica de la zeolita A (LTA) intercambiada con plata.

EXPERIMENTAL

NaA preparada en el laboratorio fue disuelta en una disolución 0.1 M de $AgNO_3$ durante 16 horas. El material fue deshidratado a 425 °C durante 12 horas a 1×10^{-6}

mbar. Las imágenes fueron obtenidas en un microscopio con aberración corregida FEI TITAN operado a 300 kV.

RESULTADOS Y DISCUSION

Una de las mayores ventajas de usar STEM respecto a TEM se debe a que el haz es convergido en un pequeño punto el cuál es escaneado sobre el área de interés. Con la intención de minimizar el daño debido a la irradiación la intensidad de corriente fue manualmente disminuida hasta el valor mínimo en el que la zeolita era aún visible. La figura 1a muestra una imagen a baja magnificación de una bien estructurada AgA. Grandes nanopartículas de 5 nm pueden ser observadas las cuales se han formado como resultado de la coalescencia de los átomos de plata en presencia de aire. En un análisis más próximo la presencia de átomos de plata (puntos blancos) y clusters dentro de los poros, figuras 1b y 1c pueden ser identificados. Debido a la gran diferencia en número atómico entre Ag respecto a Si, Al y O los átomos y/o clusters aparecen mucho más brillantes que la estructura zeolítica lo que los hace fácilmente observables.

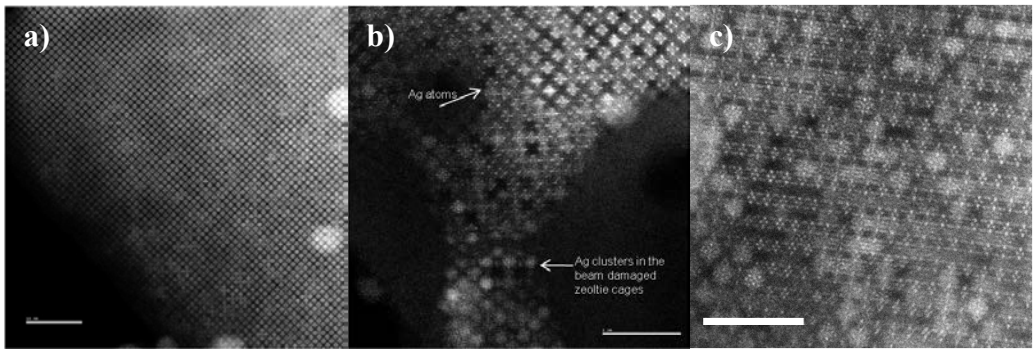


Figura 1. Imágenes de microscopía electrónica corregida de a) baja magnificación de AgA en la dirección [001], escala 10 nm. b) Ultra alta resolución del mismo material, escala 5nm. c) Imágnen obtenida girando el cristal hasta la orientación [110], escala 5 nm.

BIBLIOGRAFÍA

[1] Treacey, M. M. J.; Newsam, J. M. Ultramicroscopy 23 (1987), 411.
[2] Csencsits, R.; Gronsky, R. Ultramicroscopy (1987), 421.
[3] Bursill, L. A.; Lodge, E. A.; Thomas, J. M. Nature (1980), 111.
[4] Díaz, I.; Kokkoli, E.; Terasaki, O.; Tsapatsis, M. Chem. Mater. 16 (2004), 5226.
[5] Villaescusa, L. A.; Díaz, I.; Barrett, P. A.; LLoris-Cormano, J. M.; Martínez-Mañez, R.; Tsapatsis, M.; Liu, Z.; Terasaki, O.; Camblor, M. A. Chem. Mater. 19 (2007), 1601.
[6] Readman, J. E.; Barker, P. D.; Gameson, I.; Hriljac, J. A.; Zhou, W.; Edwards, P. P.; Anderson, P. A. Chem. Commun. (2004), 736.

POSSIBILITIES FOR IN-SITU CATALYTIC EXPERIMENTS AT ALBA SYNCHROTRON. A STUDY OF THE SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION OF NO_x BY Co AND Cu BASED ZEOLITES.

G. Guilera [1], **I. Peral**[1], **F. Rey** [2], **J. L. Jordà** [2], **E. Palomares** [2], **C. Franch** [2], **C. Alonso** [2]

[1] *Alba Synchrotron, Crta. BP 1413, Km 3.3, 08290 Cerdanyola del Vallès, Spain*
[2] *Instituto de Tcnologia Química, Avda. De los Naranjos s/n, 46011 Valencia, Spain*
gemma.guilera@cells.es

INTRODUCTION

ALBA synchrotron will soon open its doors to users. Such an important topic as is catalysis has not gone unnoticed. In particular, there are three beamlines that will dedicate part of their time to catalytic experiments; namely CLÆSS, devoted to X-ray Absorption Spectroscopy; MSPD, devoted to High Resolution X-ray Powder Diffraction; and CIRCE-NAPP, dealing with Near Ambient Pressure Photoemission experiments for surface studies. The latter one will be described in detail in another communication of SECAT'2011.

In this communication we will present the facilities and capabilities related to catalysis of both CLÆSS and MSPD beamlines and will give some illustrative examples of recent results.

EXPERIMENTAL

2.5 wt% Co-TNU9 and 2.5 wt% Cu-TNU9 zeolite were synthesized following the ion exchange procedure [1] and calcined at 550 ^{o}C for 3h.

The zeolites were measured at Super-XAS beamline (SLS) and SpLine (CRG-ESRF) at the Co and Cu K-edges (7709 and 8979 eV, respectively) under real catalytic conditions via X-ray Absorption Spectroscopy in the standard catalytic cell described in the next section. *In situ* reactions were carried out in 0.3% NO, 0.5%C_3H_8 and different percentages of O_2 (0%, 0.65%. 1.95% and 11.4%) and using a total flow of 100 mL/min. The measurements were done at ambient pressures and at different given temperatures ranging from rT up to 550 ^{o}C.

X-ray Powder Diffraction was carried out at SpLine (CRG-ESRF) under the same reaction conditions.

RESULTS AND DISCUSION

Two *in situ* catalytic cells have been designed and built within the framework of a collabotration between the Instituto de Tecnología Químico – Valencia (ITQ) and ALBA synchrotron to carry out solid-gas catalytic experiments in both CLÆSS and

MSPD beamlines. The first of the cells is a multi-purpose cell that allows to perform standard experiments where solid-gas reactions take place and different measurement configurations and combination of ancillary techniques are possible. The second cell instead, is intended to carry out time-resolved studies via either absorption or diffraction techniques. These cells are able to work at temperatures up to 700 ^{o}C and pressures up to 20 bars. Both are highly reliable, robust and easy to use, which makes them ideal to be employed in synchrotrons. These two cells are a valuable asset to ALBA and will be available for the entire user community.

The first tests with the cells and control unit have already been performed in different synchrotrons. Those have shown to be highly reliable, robust and easy to use which makes them ideal for frequent and intensive usage.

The selective reduction of NOx in the presence of propane and O_2 by Co and Cu zeolites (TNU9 and IM5) has been investigated by XAS at the Co and Cu K-edges and XRD *in situ* under real catalytic conditions. This is an important method that enables to reduce NOx emissions in modern or diesel automobiles that work under lean conditions [2]. These zeolites appear to be highly active in converting NOx to N_2 at temperatures between 450 and 550 ^{o}C; especially the Co-based zeolite that is much more stable at high temperatures and in the presence of steam that typically comes out from the exhaust of a car.

No long range changes on the zeolite structures could be appreciated by XRD but it was found by XAS that the overall electronic density around the transition metal atom in the zeolite was important for the activity and stability of this catalytic reaction.

In this experiment we could conclude that the existence of the redox couple Co^{2+}/Co^{3+} and Cu^{+}/Cu^{2+} in the right amount was critical for the catalytic activity of the zeolite. In other words, the unique existence of one single oxidation state was unable to catalyze the reaction. Furthermore, the intrinsic pore structure appears to be also decisive for the activity of the Co,Cu-zeolites.

ACKNOWLEDGEMENTS

We would like to acknowledge the 'Ministerio de Ciencia e Innovación' (MICINN) for providing the ICTS-2008-18 grant that allowed to built the reactor cells. We are also especially grateful to Juan José Cortés, who worked with us thanks to the above mentioned program. He has been exceptionally valuable in the construction and manipulation of these cells.

BIBLIOGRAPHY

[1] A. E. Palomares, J. G. Prato, A. Corma, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 1538.
[2] M. W. Twigg, *Appl. Cat. B-Environment.* 70 (2007) 2.

SÍNTESIS DE NANOMATERIALES CON PROPIEDADES CATALÍTICAS MEDIANTE TECNOLOGÍA MICROFLUÍDICA

V. Sebastian [1,2], **K.F.Jensen** [1]

[1] *Department of Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, 77 Massachusetts Avenue, Cambridge, MA 02139 USA.*
[2] *Departmento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, Instituto de Nanociencia de Aragón, Universidad de Zaragoza, 50018 Zaragoza, España*
Email de contacto: victorse@unizar.es

INTRODUCCIÓN

La crisis energética es un incentivo para el desarrollo de nanomateriales con multiples propiedades (catalíticas, ópticas, mecánicas, etc…). El mayor objetivo de la catálisis es el de desarrollar catalizadores que cumplan los requerimientos de actividad y selectividad establecidos en los procesos de síntesis y purificación de la tecnología industrial disponible actualmente, pero además protegiendo al máximo el posible impacto medioambiental

El gran reto en el desarrollo de los nanocatalizadores es que su eficiencia está muy condicionada a su uniformidad en forma, tamaño y composición química. El desarrollo de múltiples técnicas de síntesis ha hecho posible la obtención a escala de laboratorio de nanomateriales de propiedades catalíticas excelentes[1-4]. Sin embargo algunos de los procesos desarrollados exigen de etapas de clasificación (tamaño y forma) que aunque mejoran la calidad del material, también incrementan el coste económico del mismo. Además, el proceso de síntesis a escala de laboratorio se realiza en reactores tipo "batch" que dificultan la reproducibilidad y el aumento del volumen de producción. Consecuentemente, es necesaria la aplicación de una tecnología capaz de abordar estos inconvenientes.

La aplicación de microreactores y la nanofluídica en la síntesis de nanomateriales ha posibilitado mejorar el proceso de síntesis y esta permitiendo desarrollar nuevos materiales, originados bajo las exclusivas condiciones de esta tecnología[5]. Los microreactores poseen un diseño con una elevada relación área/volumen que les permite favorecer los procesos de transferencia de materia y energía[6]. El mejor control en los procesos de transferencia incide directamente en un mejor control de las propiedades de los materiales, aumentando el rendimiento y disminuyendo las reacciones secundarias no deseadas, que incrementan los costes de producción. Además el proceso de síntesis se lleva a cabo de forma continua, por lo que mejora la reproducibilidad. Esta tecnología permite llevar a cabo reacciones químicas en condiciones todavía no exploradas en los reactores convencionales, bien por las limitaciones inherentes a los materiales de los propios reactores o a las medidas de seguridad del proceso de producción. Además la tecnología de la nanofluídica permite minimizar el impacto ambiental de los procesos de producción, al permitir operar en condiciones que no exigen la utilización de disolventes orgánicos de elevado punto de ebullición.

RESULTADOS

En este trabajo de investigación se han sintetizado diferentes tipos de nanoestructuras compuestas de materiales con propiedades catalíticas: Pd, Pt, Au, Ru y Ag. El microreactor diseñado para la síntesis de estos nanomateriales permite trabajar en condiciones de síntesis de hasta 300 bar y 350ºC, lo cual posibilita el desarrollo de materiales en una amplio rango de condiciones de síntesis. Esta flexibilidad facilita el proceso de optimización y permite sintetizar nanomateriales de una excelente actividad catalítica en un tiempo de residencia del orden de segundos, frente a las varias horas de tiempo de síntesis necesaria en los reactores convencionales (Figura. 1).

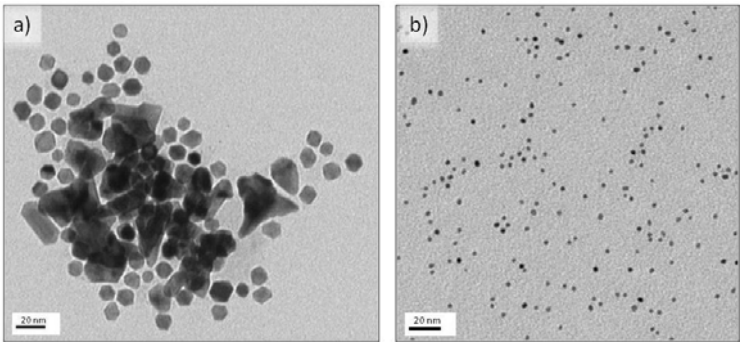


Figura 1. Imágenes de TEM de nanopartículas de Pt sintetizadas mediante:a) Reactor tipo "batch", tiempo de síntesis = 8 h. b) Microreactor, tiempo de síntesis = 20 s. Obsérvese como el mejor control de los procesos de nucleación/crecimiento en el micro-reactor, permite mejorar la distribución de tamaño de nanopartícula.

AGRADECIMIENTOS.

Los autores agradecen la financiación de la "US National Science Foundation (CHE-0714189)" y "MIT Energy Initiative Seed Grant Program".V.S. agradece el apoyo y la financiación de "Fulbright Commission" y el Ministerio de Educación de España (Programa Nacional de Movilidad de Recursos Humanos del Plan Nacional de I+D+I 2008-2011).

BIBLIOGRAFÍA

[1] S. E. Habas, H. Lee, V. Radmilovic, G. A. Somorjai, P. Yang, *Nature Materials* **2007**, *6*, 692.
[2] R. M. Rioux, B. B. Hsu, M. E. Grass, H. Song, G. A. Somorjai, *Catalysis Letters* **2008**, *126*, 10.
[3] J. Y. Chen, J. M. McLellan, A. Siekkinen, Y. J. Xiong, Z. Y. Li, Y. N. Xia, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 14776.
[4] B. Lim, M. J. Jiang, P. H. C. Camargo, E. C. Cho, J. Tao, X. M. Lu, Y. M. Zhu, Y. A. Xia, *Science* **2009**, *324*, 1302.
[5] C. H. Chang, B. K. Paul, V. T. Remcho, S. Atre, J. E. Hutchison, *Journal of Nanoparticle Research* **2008**, *10*, 965.
[6] R. L. Hartman, K. F. Jensen, *Lab on a Chip* **2009**, *9*, 2495.

DESPLAZAMIENTO DEL EQUILIBRIO DE REACCIONES SECUENCIALES E INCOMPATIBLES MEDIANTE EL USO DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS Y MEMBRANAS

J. M. Fraile [1], R. Mallada [2], J. A. Mayoral [1], M. Menéndez [3], L. Roldán [1]

[1] *ICMA, IUCH, Universidad de Zaragoza-C.S.I.C., Pedro Cerbuna 12, 50009, Zaragoza*
[2] *INA, Universidad de Zaragoza, Mariano Esquillor s/n, 50018, Zaragoza*
[3] *I3A, Universidad de Zaragoza, Mariano Esquillor s/n, 50018, Zaragoza*
Email de contacto: lroldan@unizar.es

INTRODUCCIÓN

En los últimos años se han estudiado numerosos sistemas en los que se llevan a cabo reacciones secuenciales en un mismo reactor. Se demostró además la posibilidad de realizar reacciones de este tipo utilizando reactivos incompatibles entre ellos y que se denominaron reacciones "wolf and lamb" [1]. Asimismo se está estudiando el uso de catalizadores heterogéneos con centros aislados, como ácidos y bases (mutuamente destructivos en disolución), con los que se podrían llevar a cabo reacciones multietapa en un mismo reactor [2].

Una reacción catalizada por una base y que en la actualidad tiene un gran interés industrial, es la de obtención de biodiésel a partir de triglicéridos [3]. Sin embargo, uno de los problemas del proceso es la generación de gran cantidad de glicerol como producto concomitante. Una alternativa para la valorización del glicerol sería su reacción con acetona, mediante catálisis ácida [4], para obtener solketal (4-hidroximetil-2,2-dimetil-1,3-dioxolano), un disolvente con múltiples aplicaciones.

En esta comunicación se muestran los resultados obtenidos en la integración de la reacción de transesterificación de aceite de girasol con metanol y la síntesis de solketal en un sólo proceso (Figura 1), para obtener como productos finales biodiésel y solketal, sin necesidad de llevar a cabo operaciones de separación intermedias, utilizando para ello catalizadores heterogéneos y una membrana selectiva al agua para desplazar los equilibrios de reacción.

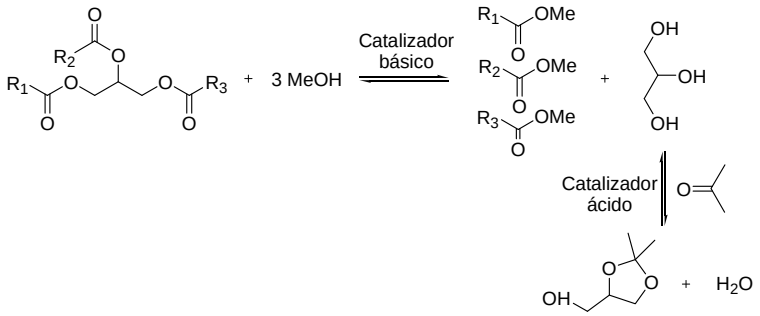


Figura 1. Proceso integrado de transesterificación y acetalización.

EXPERIMENTAL

El sistema experimental se basa en el proceso de permeación de vapor. En un matraz se vierte la mezcla de reacción y se dispone, en la fase vapor del sistema, una

membrana de zeolita NaA. La membrana se conecta a una bomba de vacío, y se recoge la corriente que permea en un condensador de vidrio sumergido en nitrógeno líquido.

La mezcla de reacción está constituida por 16 g de aceite de girasol, 160 mg de nafión NR-50 (catalizador ácido), 880 mg de 1,5,7-triazabiciclo[4.4.0]dec-5-eno soportado en poliestireno (catalizador básico), 4-etilanisol (patrón interno), 14 ml de metanol (relación molar metanol/triglicéridos 15:1) y 6,5 ml de acetona (relación molar teórica acetona/glicerol 5:1). La mezcla de reacción se agita y se mantiene a reflujo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 2 se comprueba que, mediante la utilización de catalizadores heterogéneos, el proceso multietapa en un mismo reactor es posible. La introducción de la membrana de zeolita NaA en el sistema permite además desplazar tanto el equilibrio de acetalización como el de transesterificación. En las condiciones de reacción indicadas, el rendimiento a ésteres metílicos aumenta del 50% al 90% y el rendimiento a solketal del 38% al 84%, cuando el proceso se lleva a cabo en presencia de la membrana.

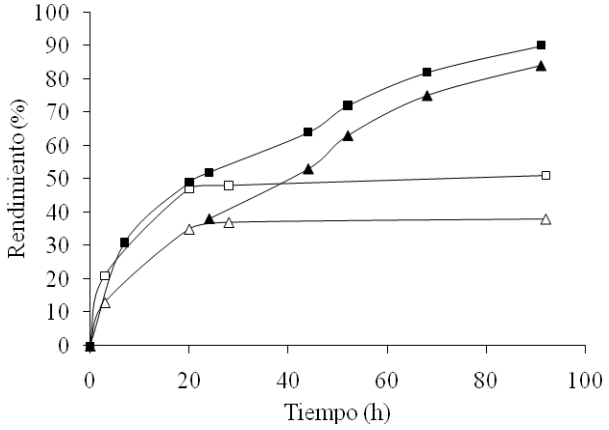


Figura 2. Evolución con el tiempo del rendimiento a ésteres metílicos (cuadrados) y solketal (triángulos) con membrana (negro) y sin membrana (blanco), 16 g de aceite, metanol/triglicéridos 15:1 y acetona/glicerol 5:1.

Por último, es importante destacar que para alcanzar rendimientos del orden del 90 y 85% en las reacciones de transesterificación y esterificación respectivamente, en ausencia de membrana sería necesario aumentar la relación molar metanol/triglicéridos de 15:1 a 30:1 y la relación acetona/glicerol de 5:1 a 20:1. Por tanto, el sistema propuesto permite reducir el exceso de reactivos, metanol y acetona, requeridos para desplazar los equilibrios de reacción.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido posible gracias a la financiación de la Diputación General de Aragón (PM062/2006) y del Ministerio de Ciencia e Innovación (CTQ2008-05138 y Consolider Ingenio 2010 CSD2006-0003).

BIBLIOGRAFÍA

[1] B.J. Cohen, M.A. Kraus, A. Patchornik, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7620.
[2] B. Voit, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 4238.
[3] M. Di Serio, R. Tesser, L. Pengmei, E. Santacesaria, *Energy Fuels*, 22 (2008)207.
[4] J. Deutsch, A. Martin, H. Lieske, *J. Catal.* 245 (2007) 428.

ACTIVACIÓN CATALITICA DE MEMBRANAS DE TRANSPORTE DE OXÍGENO

M.P. Lobera[1], **S. Escolástico**[1], **J.M. Serra**[1*]

[1] *Instituto de Tecnología Química (Universidad Politécnica de Valencia – Consejo Superior de Investigaciones Científicas), Av. Naranjos s/n, E-46022 Valencia, España.*
**Email: jmserra@itq.upv.es*

INTRODUCCIÓN

Las membranas de transporte de oxígeno están basadas en óxidos conductores mixtos iónico-electrónicos (MIEC) que permiten la separación selectiva de O_2 a alta temperatura. En presencia de un gradiente de potencial químico a ambos lados de la membrana, el ión O^{2-} y los electrones difunden simultáneamente a través de la red cristalina del compuesto. Para ello, debe producirse la disociación y reducción del O_2 molecular en ambas superficies de la membrana. El proceso total de transporte se puede interpretar como una serie de etapas entre las que destacan las reacciones de activación superficial de la membrana (limitación catalítica), y la difusión de los iones O^{2-} a través de la red cristalina (limitación por el espesor de la membrana). El flujo de O_2 permeado (J_{O2}) puede aumentarse mediante la reducción del espesor de la membrana, si bien para espesores suficientemente pequeños es necesaria la activación catalítica de la superficie de la membrana [1]. Este tipo de membranas pueden ser integradas fácilmente en plantas de oxi-combustión, teniendo así cabida en aplicaciones de captura y almacenamiento de CO_2 [2]. El objetivo de este trabajo es optimizar J_{O2} empleando membranas densas permeables al oxígeno con estructura perovskita. Se emplearán membranas de distintos espesores y se analizará la activación catalítica del proceso debida a la presencia de una capa de catalizador en la superficie de la membrana, estudiando la porosidad, espesor y formulación de dicha capa.

EXPERIMENTAL

Los catalizadores empleados en la activación superficial de las membranas se basaron en óxidos MIEC con estructura perovskita $ABO_{3-\delta}$ de tipo ferrita y cobaltita; variando el elemento situado en la posición-A y B. Se prepararon según un método de acomplejación con citrato, polimerización y pirólisis [3]. Mediante XRD, se comprobó la estructura perovskita y la pureza de fase de los catalizadores. La microestructura de las membranas se estudió mediante SEM. La composición de las membranas fue $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF) y la capa catalítica se depositó en su superficie mediante serigrafía. En los test de permeación, el O_2 fue separado de una corriente de aire sintético empleando argón como gas de arrastre. [4].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 muestra J_{O2} a través de membranas de BSCF (~ 0.8 mm de espesor) con capas catalíticas depositadas de BSFC con diferente grado de porosidad. La presencia de la capa catalítica mejora J_{O2}, respecto de la membrana sin capa (superficie pulida), especialmente a bajas temperaturas donde el transporte de oxígeno está limitado por la activación superficial de la membrana, obteniendo una energía de activación

aparente (E_a) menor. Mientras que en el rango de altas temperaturas, la presencia de una capa catalítica apenas influye en J_{O2} y los valores de E_a obtenidos son característicos de la difusión de los iones O^{2-} a través de la red cristalina. Por lo tanto, el análisis de los valores de E_a obtenidos con las distintas capas catalíticas puede dar indicaciones sobre la etapa que controla el proceso de permeación (Tabla 1). Para este tipo de membranas la presencia de una capa catalítica permite incrementar J_{O2} en un factor de 1.6 a 750 ºC en un gradiente de aire/Ar (pO_2=0.21).

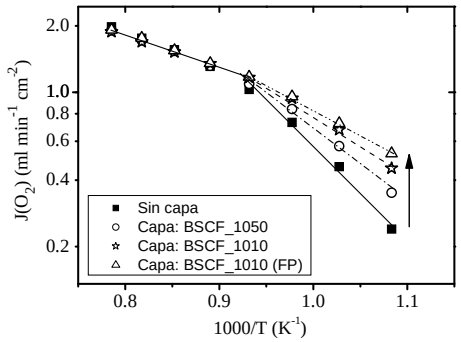


Figura 1. Dependencia de J_{O2} con la temperatura para en función de la porosidad de la capa catalítica. Q_{Aire}=60 mL(STP)/min; Q_{Ar}=65 mL(STP)/min.

Tabla 1.Estimación de E_a (kJ/mnol) para diferentes capas catalíticas.

Capa Catalítica	***Baja T***	***Alta T***
Sin capa	*79.9*	*32.4*
BSCF_1050	*62.8*	*29.0*
BSCF_1010	*55.9*	*26.3*
BSCF_1010[a]	*45.2*	*27.0*
NdSCF_1050	*71.7*	*34.0*
LaCeSCF_1050	*70.9*	*31.5*
SmSCF_1050	*72.7*	*38.3*
LaPrBaSFC_1050	*57.8*	*29.6*

[a]: Con adición de un agente de relleno.

Finalmente, se realizó el estudio de membranas soportadas de BSCF (~70 μm de espesor) preparadas mediante "tape casting" secuencial. Se ha optimizado J_{O2}, mejorando de forma sistemática las diferentes etapas limitantes del proceso de permeación. Al aplicar el mayor gradiente de potencial químico y mejores condiciones fluidodinámicas del sistema (pO_2=1 y 400 ml(STP)/min de Ar como gas de arrastre); se obtuvo a 1000 ºC un J_{O2} máximo de 67.7 ml(STP)/cm^2 min y 31.8 ml(STP)/cm^2 min para la membrana con capa y sin capa catalítica respectivamente [5]. Estos resultados mejoran considerablemente los valores más altos de J_{O2} reportados hasta el momento, que fueron obtenidos con membranas tipo *hollow-fiber* de BSCF (14.5 ml(STP)/cm^2 min) [6] y BCFZ (7.6 ml(STP)/cm^2 min) [7].

BIBLIOGRAFÍA

[1] J. Sunarso, S. Baumann, J.M. Serra, W.A. Meulenberg, S. Liu, Y.S. Lin, J.C. Diniz da Costa, *J. Membrane Sci.* 320 (2008) 13.
[2] M. Czyperek, P. Zapp, H.J.M. Bouwmeester, M. Modigell, K. Ebert, I. Voigt, W.A. Meulenberg, L. Singheiser, D. Stöver, *J. Membrane Sci.* 359 (2010) 149.
[3] Serra, J.M.; Vert, V.B.; Betz, M.; Haanappel, V.A.C.; Meulenberg, W.A.; Tietz, F. *J. Electrochem. Soc.* 155(2) (2008) B207.
[4] M.P. Lobera, S. Valero, J.M. Serra, S. Escolástico, E. Argente, V. Botti, *Chem. Eng. Sci.*, doi:10.1016/j.ces.2010.12.013.
[5] S. Baumann, J.M. Serra, M.P. Lobera, S. Escolástico, F. Schulze-Küppers, W.A. Meulenberg, enviado a *J. Membrane Sci.*
[6] A. Leo, S. Smart, S. Liu, J.C. Diniz da Costa, *J. Membrane Sci.*, doi.:10.1016/j.memsci.2010.11.002.
[7] T. Schiestel, M. Kilgus, S. Peter, K.J. Caspary, H. Wang, J. Caro, *J. Membrane Sci.*, 258 (2005) 1.

CATALIZADORES $Rh/Ce_{0,9}Pr_{0,1}O_2$ SOPORTADOS EN MONOLITOS DE CORDIERITA. PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ENSAYOS CATALÍTICOS DE DESCOMPOSICIÓN DE N_2O.

V. Rico, S. Parres, M. J. Illán, C. Salinas, A. Bueno.

Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Alicante. Ap. 99 E-03080 Alicante (España)

agus@ua.es

INTRODUCCIÓN

El N_2O, gas de potente efecto invernadero emitido en procesos industriales y en vehículos puede descomponerse en N_2 y O_2 mediante catalizadores de Rh altamente efectivos [1-2]. En estudios previos se ha demostrado que los óxidos mixtos Ce-Pr tienen un notable efecto promotor en la actividad catalítica del Rh [3]. Una etapa previa a la aplicación práctica de estos catalizadores es la incorporación de las fases activas a soportes adecuados, y el objetivo de este estudio es soportar dichas fases de composición $Rh/Ce_{0,9}Pr_{0,1}O_2$ en monolitos de cordierita con estructura "*panal de abeja*", caracterizarlos y realizar ensayos catalíticos de descomposición de N_2O.

EXPERIMENTAL

Se han utilizado monolitos de cordierita (Corning; 1 cm diámetro; 1,4 cm longitud), las fases activas $Rh/Ce_{0,9}Pr_{0,1}O_2$ se han incorporado por impregnaciones sucesivas del monolito mediante el siguiente procedimiento: (i) impregnación con una disolución acuosa de nitratos de cerio y praseodimio + calcinación 600ºC y (ii) impregnación por humedad incipiente con una disolución acuosa de nitrato de rodio + calcinación 500ºC. Las etapas de calcinación se llevaron a cabo de dos formas: (a) aumentando la temperatura a 10ºC/min desde temperatura ambiente (calcinación *rampa*) o (b) introduciendo los monolitos impregnados en el horno previamente calentado a 250ºC, aumentando la temperatura posteriormente a 10ºC/min hasta la temperatura final (calcinación *flash*). Se prepararon diferentes catalizadores, todos con un 12,5 % p/p de $Ce_{0,9}Pr_{0,1}O_2$ y diferentes cantidades de Rh entre 0 y 0,9% p/p.

Los catalizadores se caracterizaron mediante DRX, espectroscopia Raman, SEM-EDS, TEM-EDS, adsorción física de N_2 a -196ºC y RTP-H_2. La actividad catalítica se evaluó mediante experimentos de descomposición de N_2O empleando una corriente gaseosa con 1000 ppm N_2O/He (GHSV 27000 h^{-1}), siguiendo la composición de esta mediante cromatografía de gases.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La caracterización de los catalizadores soportados mediante espectroscopia Raman y DRX puso en evidencia la formación de la estructura tipo fluorita característica del

CeO_2. No se observaron fases segregadas de compuestos de Pr, sugiriendo la formación del óxido mixto. La caracterización mediante microscopía SEM-EDS demostró que la capa de óxido mixto Ce-Pr que cubre la superficie de los canales del monolito es mucho más homogénea cuando la calcinación se realiza en modo *flash* respecto al proceso *en rampa*. Este resultado se atribuye a la movilidad de la disolución de las sales precursoras a lo largo de los canales del monolito durante la calcinación *en rampa*. La caracterización mediante mapeo químico mostró que el rodio se ancla selectivamente al óxido mixto Ce-Pr. Las microscopías TEM revelan que el tamaño de las partículas de rodio es menor para el catalizador preparado mediante calcinación *flash*, lo que explica la mayor reducibilidad observada en los experimentos de RTP-H_2. De los resultados de los ensayos de descomposición de N_2O se concluyó que la cantidad óptima de Rh es 0.2% p/p. Además, como se observa en la Fig.1, los catalizadores preparados mediante calcinación *flash* son más activos que los calcinados *en rampa*. Por otra parte, se observa que las fases activas soportadas en monolitos son más eficientes que las fases homólogas en polvo. Finalmente, cuando se utilizan mezclas de gases complejas (como las típicas de una planta de producción de ácido nítrico), la descomposición de N_2O se desplaza a temperaturas más altas, pero son adecuadas para el uso de catalizadores en este tipo de instalaciones.

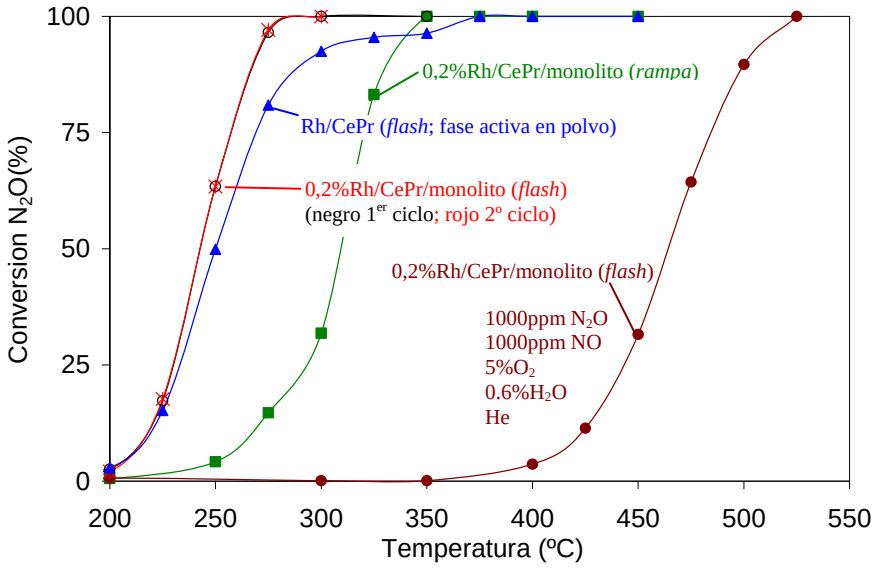


Figura 1. Ensayos catalíticos de descomposición de N_2O con catalizadores con fases activas similares. (Todos los experimentos con 1000 ppm N_2O/He excepto cuando se indica otra mezcla).

BIBLIOGRAFÍA

[1] H.S. Gandhi, G.W. Graham, R. McCabe, J. Catalysis, 216 (2003) 433.

[2] G. Garrigós-Pastor, S. Parres-Escaplez, A. Bueno-López, M.J. Illán-Gómez, C. Salinas-Martínez de Lecea, Appl. Catalysis A, 354 (2009) 63.

[3] A. Bueno-López, I. Such-Basañez, C. Salinas Martínez de Lecea, J. Catalysis, 244 (2006) 102.

NUEVOS MATERIALES CATALÍTICOS JERÁRQUICAMENTE NANO-MICRO ESTRUCTURADOS PARA LA AMONOXIDACIÓN DE ETANO A ACETONITRILO

Elizabeth Rojas[1], F. Rubio-Marcos[2], R. López-Medina[1], M.O. Guerrero-Pérez[3], J. F. Fernandez[2], M.A. Bañares[1]

[1] Laboratorio de Espectroscopia Catalítica, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica;CSIC; Marie Curie 2; E-28049- Madrid(España); [2]Departamento de Electroceramica; Instituto de Ceramica y Vidrio; CSIC; Kelsen 5; E28049 Madrid(España); [3] Departamento de Ingeniería Química; Universidad de Malaga;E-29071-Madrid (España)

INTRODUCCIÓN

Existe actualmente un gran interés en transformar alcanos ligeros (C_2 - C_3) en intermedios químicos de elevado valor añadido, debido a su bajo coste y disponibilidad. Actualmente no existe ningún proceso industrial para la síntesis de acetonitrilo, y ello provocó en el año 2008 un severo desabastecimiento de este producto, debido a la caída en la producción de acrilonitrilo [1], de cuya fabricación se obtiene como un derivado. Por ello, el presente trabajo describe un nuevo método de síntesis de catalizadores Ni-Nb-O para la amonoxidación de etano hacia acetonitrilo en un solo paso.

EXPERIMENTAL

Se sintetizaron dos series de catalizadores utilizando un método de nanodispersion en seco variando la composición de níquel entre 5 y 40 % en peso. Se utilizaron dos soportes, el primero basado en pentóxido de niobio hidratado (CBMM, $Nb_2O_5{\cdot}nH_2O$) llamado Nb_2O_5-***Nano***, debido a que presenta partículas esféricas en el rango de 15-30 nm (Figura 1(a)); y Nb_2O_5 previamente calcinado a 400º C por 12h, llamado Nb_2O_5-***Micro***, debido a que presenta partículas alargadas en forma de prismas con tamaños de 5-20 μm (Figura 1(b)).

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Las áreas BET se muestran en la Tabla 1. Como cabe esperar, el área BET de la serie *Nano* disminuye al aumentar el porcentaje recubrimiento. Sin embargo, en el caso de la serie *Micro*, debido a que el soporte no presenta una estructura porosa, el área aumenta al incorporar Ni, este incremento es únicamente aportado por la mayor superficie del NiO. Los resultados de actividad se recopilan también en la Tabla 1. Estos resultados indican que los catalizadores de la serie *Nano* son más activos que los de la serie *Micro*. Además, presentan unos rendimientos hacia acetonitrilo elevados.

Tabla 1. Composición, Area superficial BET y tamaño de partícula de las muestras de Ni-Nb-O.

Catalysts	Composición NiO (% Peso)	Area Superficial (BET) (m^2/g)	Tamaño de partícula NiO (nm)	Conversión de Etano (%)	Rendimiento a Acetonitrilo (%)
NiO-**N**ano	100	41	22,5	68,8	0,3
Nb_2O_5-**N**ano	-	197	-	2,1	1,5
10NiNb-**N**ano	10	160	31,1	22,4	18,4
20NiNb-**N**ano	20	141	25,2	24,8	19,4

Nb_2O_5-**M**icro	-	0,8	-	1,2	0,9
10NiNb-**M**icro	10	5,4	33,1	11,5	5,8
20NiNb-**M**icro	20	7,5	33,1	16,1	6,3

Los resultados de la caracterización estructural (XRD y Raman) demuestran cómo, en el caso de la serie Nano, el Ni y el Nb interactúan durante la reacción (Figura 2) [2,3]. El nuevo método de síntesis por nanodispersión aquí propuesto, en el caso del soporte poroso (serie Nano) rinde un material catalítico, de elevada área superficial, y en el cual Ni y Nb pueden interactuar durante la reacción de amonoxidación, obteniéndose así catalizadores activos y altamente selectivos para la formación de acetonitrilo.

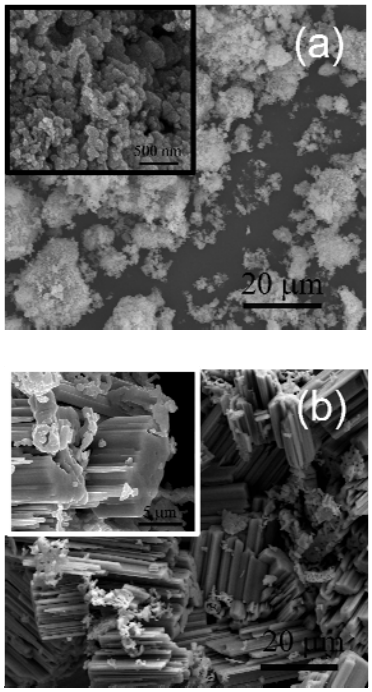


Figura 1. Microscopia SEM y TEM de los catalizadores, (a) 10NiNb-Nano, (b) 10NiNb-Micro.

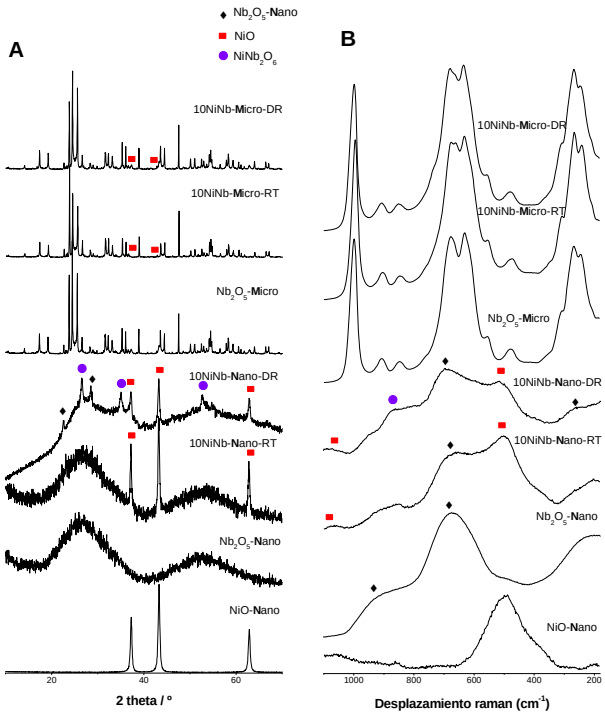


Figura 2. A) Patrones de difracción de Rayos-X y B) Espectros Raman deshidratados de las muestras de Ni-Ni-O. RT(Temperatura Ambiente, DR(después de la reacción).

AGRADECIMIENTOS

MICINN (CTQ2008-04261/PPQ y MAT2007-66845-C02-01). E.R y R. L agradecen a CONACYT y a AECID, respectivamente, sus becas predoctorales. Los autores agradecen a la Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração por proveernos con las muestras de pentoxido de niobio hidratado.

BIBLIOGRAFIA

[1] E. Rojas, M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares, Catal. Commun. **10** (2009) 1555.
[2] E. Heracleous, A. A. Lemonidou, J. Catal., **237** (2006) 162
[3] L. J. Burcham, J. Datka, I. E. Wachs, J. Phys. Chem. B., **103** (1999) 6015.

RECUBRIMIENTO DE MONOLITOS METÁLICOS CON HIDROTALCITAS Mg-Al

I.Velasco [1], F. J. Echave[1], M. Berrios[2], O. Sanz[1], M. Montes[1,]

[1]*Grupo Ingeniería Química, Departamento de Química Aplicada, Facultad de Química, UPV/EHU, PºLardizabal 3, 20080 San Sebastián*
[2]*Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química, Universidad de Córdoba, Campus Universitario de Rabanales, Edificio Marie Curie, 14071 Córdoba*
ivelasco007@ikasle.ehu.es

INTRODUCCIÓN

Las hidrotalcitas en el campo de la catálisis se utilizan normalemente después de ser sometidas a procesos de calcinación, que dan lugar a óxidos mixtos. Las hidrotalcitas presentan propiedades muy interesantes como una área específica elevada, fuertes propiedades básicas, así como el denominado efecto memoria (recuperación de la estructura laminar). Estas propiedades hacen que las hidrotalcitas sean interesantes catalizadores para la producción de biocombustibles [1]. En la síntesis de biodiesel (transestirificación y esterificación) se trabaja con mezclas metanol/aceite. La virtual inmiscibilidad de estos líquidos hace que en los reactores convecionales se requiera una intensa agitación que permita formar pequeñas gotas, y así, obtener altas velocidades de reacción y emulsiones estables [2]. Los sistemas catalíticos estructurados son estrucutras rígidas tridimensionales con grandes poros o canales que aseguran el paso de fluidos con bajas pérdidas de carga, y así mejoran el rendimiento de los procesos acelerando los procesos físicos como la transferencia de materia y calor, o facilitando la mezcla de fases [3]. Además el uso de este tipo de estrucuturas evita la etapa de separación del catalizador y de neutralización en la síntesis de biodiesel. El objetivo de este trabajo es depositar hidrotalcitas de Mg-Al con una relación molar 5/1 (Mg/Al) sobre monolitos metálicos de Fecralloy, mediante la técnica denominada recubrimiento por inmersión ("washcoating").

EXPERIMENTAL

Las hidrotalcitas se sintetizaron por el método de coprecicpitación [1] ajustando el pH a 10, con una agitación de 500 rpm a temperatura ambiente. Después de la coprecipitación, el sólido se envejeció durante 24 h a 65 ºC. El precipitado se lavó con agua destilada hasta alcanzar una conductividad de las aguas de lavado inferior a 100 µs. Se secó a 100 ºC durante 16 h y se calcinó a 500 ºC durante 6 h. Las suspensiones de hidrotalcita se realizaron - con un contenido en sólido total del 20% en todos los casos- tanto en agua como en diferentes alcoholes (metanol, etanol y propanol). Se utilizaron diferentes aditivos en la suspensión para mejorar la adherencia del la hidrotalcita: PVOH, Al_2O_3 de Nyacol (20%p/p en agua), sec-butóxido (se forma la alúmina adicionando el sec-butóxido con un defecto de agua sobre los diferentes alcoholes) y alúmina fumante. Los monolitos de Fecralloy (FeCr22Al5, 1,6x3cm, 350cpsi), previamente calcinados durante 22 h a 900 ºC, fueron recubiertos con las suspensiones de hidrotalcita hasta alcanzar una carga de 1 mg/cm^2. Entre cada recubrimiento los monolitos se secaron a 120 ºC. Finalmente, se calcinarón a 500 ºC durante 6 h. Los catalizadores estructurados se caracterizaron por el test de adherencia, difracción de rayos X, tamaño de partícula y fisisorción de nitrógeno.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los difractogramas de rayos X de las muestras sin calcinar se corresponden con el patrón de hidrotalcita, y en las muestras calcinadas la fase mayoritaria es el MgO (difractograma no mostrado). La superficie específica de las muestras tras la calcinación aumenta de forma considerable, de 80 a 140 m^2/g.

Las adherencias obtenidas en medio acuoso fueron bajas (15%), debido a un hinchamiento de la hidrotalcita en agua (efecto memoria). Se observó por SEM que el catalizador se deposita en forma de láminas paralelas a la superficie del monolito, sobre las agujas de alúmina que se forman durante la calcinación del Fecralloy (Fig. 1). Para evitar el hinchamiento se realizaron suspensiones en medio alcohol (metanol, etanol y propanol). Se observó que el tamaño de partícula era menor en los alcoholes (D_{90}≈10μm) que en agua (D_{90}=24μm). La adherencia de hidrotalcita obtenida mediate las supensiones alcohólicas son mejores que en agua, superior al 60% (Tabla 1).

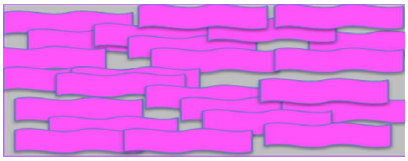


Fig.1 Esquema del recubrimiento de hidrotalcita (HT) en H_2O

Para mejorar aún más la adherencia se ha trabajado con dos aditivos de Al_2O_3 para mejorar la compatividad química entre el catalizador y el soporte metálico. Por un lado, se utilizó sec-butóxido como precursor de la alúmina, que se le añade agua en defecto de la estquiométricapara realizar la hidrólisis del alcóxido. Se observa que, independientemente del alcohol utilizado, al añadir sec-butóxido la adherencia disminuye con bajos contenidos, pero al aumentar de 0,5 a 1,4% aumenta la adherencia. Por otro lado, también se ha estudiado la adición de alúmina fumante como aditivo, obteniendo una excelente adherencia superior al 85%.

Tabla 1: Adherencia de las diferentes suspensiones.

	Aditivo	Al_2O_3 (%)	Adherencia (%)
Agua	Nyacol/PVOH	1	15
Metanol	-	-	75
	Sec-buctóxido	0,5	41
	Sec-buctóxido	1,4	69
	Al_2O_3 Fumante	1	86
Etanol	-	-	64
	Sec-buctóxido	0,5	50
	Sec-buctóxido	1,4	78

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el soporte económico al MICINN (TRA2009-0265-03, la FPU de F.J.E. y la FPI de I.V.O.), y a la UPV/EHU (GIU07/63 y "Ayuda de especialización de investigadores doctores en la UPV/EHU" de O.S.).

BIBLIOGRAFÍA

[1] A. Navajas, I. Campo, G. Arzamendi, W. Y. Hernández, L. F. Bobadilla, M. A. Centeno, J. A. Odriozola, L. M. Gandía, *Appl. Catal. B* 100 (2010) 299
[2] Z. Qiu, L. Zhao, L. Weatherly, *Chem. Eng. Process.* 49 (2010) 323
[3] P. Avila, M. Montes, E. E. Miró, *Chem.Eng. J,* 109(2005)11

CATALIZADORES DE Fe SOPORTADOS SOBRE CARBONO PARA LA ELECTRO-REDUCCIÓN DE CO_2. UN ESTUDIO DEMS: EFECTO DE LA FUNCIONALIZACIÓN DEL SOPORTE

S. Pérez Rodríguez [1], **L. Calvillo** [1], **V. Celorrio**[1], **G. García** [2], **E. Pastor** [2], **M.J. Lázaro** [1]

[1] *Instituto de Carboquímica (CSIC), Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza.*
[2] *Universidad de La Laguna, Dpto de Química-Física, Avda. Astrofísico Francisco Sánchez s/n, 38071 La Laguna (Tenerife).*
sperez@icb.csic.es

INTRODUCCIÓN

La concentración de CO_2 en el aire ha aumentado de forma alarmante durante los últimos años, provocando que sea el principal causante del efecto invernadero. Por ello, la reducción de sus emisiones es asunto prioritario a nivel global. Hasta el momento, se han propuesto diversas estrategias para mitigar el aumento de la concentración de CO_2 en la atmósfera. Entre ellas, la reducción electroquímica del CO_2 es la que más interés está atrayendo, ya que permite obtener productos útiles para la industria química, a la vez que se reducen las emisiones de CO_2 [1]. Sin embargo, todavía es necesario estudiar nuevos catalizadores para aumentar la actividad y selectividad del proceso. Con tal finalidad, en este trabajo se han preparado catalizadores de Fe soportados sobre el negro de carbono Vulcan XC-72R. Previamente, el soporte se sometió a distintos tratamientos de oxidación para modificar su química superficial. De esta forma, se estudió la influencia de la funcionalización del soporte sobre las propiedades de los catalizadores.

EXPERIMENTAL

En primer lugar, el soporte se sometió a un proceso de funcionalización, utilizando HNO_3 (Nc) ó HNO_3-H_2SO_4 (1:1 v/v) (NS) a temperatura ambiente (Ta) o temperatura de ebullición (Tb) durante 0,5 ó 2 horas. Seguidamente, se prepararon los catalizadores de Fe con un 20 wt.% de carga metálica por el método de impregnación y reducción con etilenglicol [2].

Los soportes fueron caracterizados mediante desorción a temperatura programada (TPD), difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), fisisorción de N_2 y termogravimetría. Los catalizadores sintetizados se caracterizaron físico-químicamente por energía de dispersión de rayos X (EDX), SEM, XRD y fisisorción de N_2. Finalmente, se estudió la reactividad de los catalizadores hacia la reducción de CO_2 en H_2SO_4 0.5M, a temperatura ambiente y presión atmosférica, mediante voltamperometría cíclica y cronoamperometría. Al mismo tiempo, se realizó un seguimiento "in-situ" de la formación de productos gaseosos de reducción de CO_2 (ión formilo, ácido fórmico, formaldehído, metanol, metano), mediante espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS). También se siguió la formación de H_2, proveniente de la reducción del agua.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Durante los tratamientos de oxidación del soporte, se crearon grupos oxigenados superficiales, siendo el material carbonoso tratado con nítrico concentrado durante dos horas (Vulcan NcTb2) el más efectivo en crear grupos funcionales. Por otro lado, se observó una ligera disminución del área superficial y de la resistencia a la oxidación en aire de los materiales, lo que se atribuye a la destrucción parcial de la morfología del material original durante los tratamientos.

A través de las imágenes SEM y los análisis EDX de los catalizadores, se observó que el Fe se depositó a lo largo del material carbonoso. En todos los difractogramas XRD aparecieron picos característicos de F_3O_4, excepto en el catalizador Fe/Vulcan NSTa0.5. No se detectó ninguna otra fase de Fe en ninguno de sus estados de oxidación. Sin embargo, las intensidades de los picos eran menores que las esperadas para un 20 % de carga metálica. Estos resultados sugieren que la magnetita podría coexistir con otra fase de Fe amorfo, lo que impedía su detección por XRD. Mediante la caracterización espectro-electroquímica se dedujo que la funcionalización del Vulcan con nítrico/sulfúrico aumentó la actividad del catalizador de Fe en el proceso de electro-reducción de CO_2. Sin embargo, cuando el soporte fue tratado con nítrico concentrado la actividad disminuyó, tal y como se observa en la figura 1 para la señal del ión formilo (m/z= 29), que puede provenir del ácido fórmico, metanol y formaldehído. Los productos mayoritarios fueron ácido fórmico e hidrógeno. Por tanto, se puede decir que la funcionalización con nítrico/sulfúrico aumenta la actividad catalítica hacia la formación de productos hidrogenocarbonados, haciendo más interesante este proceso de reutilización de CO_2.

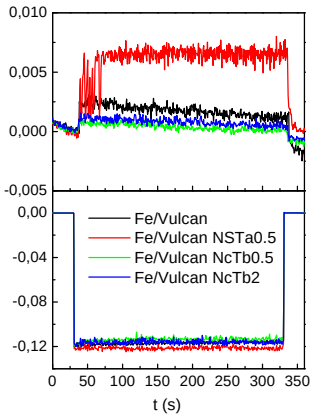


Figura 1. Señal de masa del ión formilo, m/z = 29 (arriba) y transitorios de corriente (abajo) en presencia de CO_2 sobre los catalizadores de Fe

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación dada por Gobierno de Aragón y Obra Social LaCaixa (GA-LC-008/2009) y Gobierno de Canarias (MAT2008-06631-C03-01 y 02).

BIBLIOGRAFÍA

[1] E.A. Batista and MAL. Temperini, *J. Electroanal. Chem.* 629 (2009) 158-163.
[2] M.J. Lázaro, V.Celorrio, L.Calvillo, E.Pastor, R.Moliner, *Journal of Power sources* (2010), doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.10.055.

PROMOCIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA CAPTURA DE CO_2 EN GASES DE COMBUSTIÓN

E. Ruiz [1], D. Cillero [1], J. M. Sánchez [1], J. Otero [1]

[1] *CIEMAT, Avda. Complutense 22 28040, Madrid,*
esperanza.ruiz@ciemat.es

INTRODUCCIÓN

Debido al continuo incremento de los niveles atmosféricos de CO_2 resultantes de la combustión de combustibles fósiles, y a los efectos medioambientales alarmantes asociados, se hace necesario el desarrollo de nuevos procesos y sistemas más eficientes y de menor consumo energético que permitan separar selectivamente el CO_2 sin el impacto negativo de gases coexistentes (H_2O, SO_2, etc.).

En este trabajo se pretende evaluar la posibilidad de utilizar el fenómeno de la promoción electroquímica para, por aplicación de un pequeño potencial o corriente eléctrica, provocar la transferencia de iones promotores desde el electrolito sólido a la superficie del electrocatalizador, permitiendo la captura de CO_2 tanto por quimisorción selectiva del mismo, como por reacción química con los iones promotores. Estos sistemas presentan una serie de ventajas en relación a las tecnologías de adsorción convencional. Tanto la captura de CO_2, como la regeneración del electrocatalizador pueden ser monitorizadas y controladas por vía electroquímica, permitiendo optimizar la duración de ambas secuencias y la regeneración del electrocatalizador sin necesidad de incrementar la temperatura, con el consiguiente ahorro energético.

Además, existen aspectos relativos al escalado de reactores electropromovidos, que aún no han sido investigados. Por eso, este estudio se lleva a cabo a escala de planta piloto y utilizando configuraciones de electrocatalizador apropiadas [1].

EXPERIMENTAL

Los ensayos de captura electropromovida de CO_2 se llevan a cabo en una planta piloto [2] previamente adaptada al proceso de promoción electroquímica. El catalizador electroquímico utilizado consiste en un tubo de K-βAl_2O_3 (electrolito sólido), recubierto internamente por Pt (catalizador electrodo de trabajo) y externamente por Au (contraelectrodo).

Se realizaron ensayos de voltametría cíclica y de adsorción-desorción electropromovida, en gas estándar (12,7 % CO_2 en N_2), a temperaturas entre 300 y 400ºC y utilizando un caudal de gas total de 8,7 l/min.

Los voltamperogramas cíclicos se obtuvieron por variación del potencial entre 4 y -3 V a una velocidad de 2 mV/s.

Los experimentos de captura consistieron en la adsorción de CO_2 aplicando un potencial negativo durante 30 minutos en gas estándar y posterior desorción por voltametría lineal en N_2 aplicando potenciales crecientes desde el potencial de adsorción hasta 4 V.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A modo de ejemplo en la Figura 1 se muestra el voltamperograma obtenido a 350ºC.

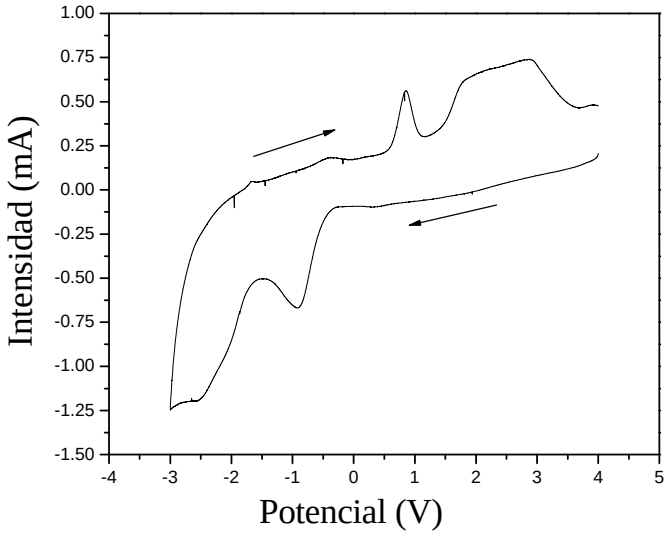


Figura 1. Voltamperograma cíclico (2 mV/s). Condiciones de operación: T=350 ºC; Q_{gas}=8,7 l/min; 12,7% CO_2/87,3 N_2.

Como se muestra en la Figura 1, en el voltamperograma puede observarse la aparición de un pico catódico (negativo) a un potencial alrededor de -1 V y de un pico anódico (positivo) a aproximadamente 1 V. El pico catódico, se atribuye a la formación de un compuesto químicamente estable, (presumiblemente un carbonato) entre el CO_2 y los iones promotores de potasio que han migrado al electrodo catalizador. Por otro lado, el pico anódico se correspondería con la descomposición de este compuesto y la migración del K+ al electrolito sólido, lo cual demuestra la reversibilidad del proceso.

Tanto los ensayos de voltametría cíclica como los experimentos de captura por adsorción-desorción electropromovida demostraron que es posible utilizar el catalizador electroquímico tubular de Pt/ K-βAl_2O_3/Au para la captura de CO_2 en gases de combustión. Además, se demostró la reversibilidad del proceso de adsorción y de la migración de iones potasio asociada.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación la financiación recibida a través del Plan Nacional 2008-2011 (proyecto ENE2010-15569).

BIBLIOGRAFÍA

[1] D. Tsiplakides, S. Balomenou, Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly 14 (2) (2008) 97.
[2] E. Ruiz, M. Maroño y J.M. Sánchez , en Actas de la Sociedad Española de Catálisis (SECAT'07), Bilbao, 2007.

PLANTA PILOTO PARA ELIMINACIÓN DE H_2S MEDIANTE UN REACTOR FOTOCATALÍTICO HÍBRIDO

R. Portela[1*]; R.F. Tessinari [1,2]; S.B. Rasmussen[3]; S. Suárez[1]; M.D. Hernández-Alonso[1]; M.C. Canela[2]; P. Ávila[3] y B. Sánchez[1]

[1] *CIEMAT-PSA. Aplicaciones Ambientales de la Radiación Solar. Madrid (España)*
[2] *UENF-CCT-Lab. de Ciências Químicas. Campos dos Goytacazes-RJ (Brasil).*
[3] *ICP-CSIC. Cantoblanco, Madrid (España)*
[*] *raquel.portela@ciemat.es*

INTRODUCCIÓN

El sulfuro de hidrógeno (H_2S) es un problema en múltiples instalaciones industriales por su olor, toxicidad y corrosión. Los tratamientos habituales para su eliminación conllevan la generación de residuos o el consumo de reactivos. En el presente trabajo se estudia como tratamiento alternativo la oxidación fotocatalítica de H_2S y se resuelven las principales dificultades para su aplicación, derivadas de la naturaleza de los compuestos de azufre que se originan como productos. Como aplicación potencial, se presenta la eliminación de H_2S mediante fotocatálisis heterogénea del aire de Estaciones Regeneradoras de Aguas Residuales (ERARs), donde este compuesto genera problemas de olores y de oxidación de instalaciones y equipos de control.

EXPERIMENTAL

Se sintetizaron fotocatalizadores inmovilizados basados en TiO_2 por coextrusión con sepiolita (SiMgOx), que actúa como soporte con propiedades adsorbentes [1]. Estos materiales fueron caracterizados por diferentes técnicas físico-químicas y su actividad fotocatalítica evaluada primero a escala de laboratorio y posteriormente en planta semi-piloto en la ERAR de Viveros de la Villa (Madrid). Para ello se experimentó con un fotorreactor anular diseñado para emplear tanto radiación artificial interna (mediante fluorescente UV-A), como la radiación solar recogida por un captador Cilindro-Parabólico Compuesto (CPC) sobre el que se aloja el reactor [2]. La distribución de las placas planas fotocatalíticas en el interior del fotorreactor se realizó con la ayuda de estructuras de sujeción con forma de polígono estrellado diseñadas para permitir condiciones fluidodinámicas y de irradiación adecuadas [3].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El H_2S se eliminó fotocatalíticamente tanto en las condiciones de laboratorio como en condiciones reales en planta.

Con las muestras preparadas por sol-gel se observó una caída progresiva de la conversión de H_2S acompañada por un incremento de selectividad hacia la formación de SO_2. Este efecto, achacado a la acumulación de sulfato superficial, se minimizó con el empleo de materiales híbridos que conjugan una elevada capacidad de adsorción con

propiedades fotocatalíticas. Por otro lado, mediante lavado con agua se pudo recuperar la actividad de los fotocatalizadores.

El prototipo instalado en la EDAR eliminó el 100% del H_2S generado durante 500h de operación ininterrumpida sin formar SO_2. Adicionalmente se redujo la concentración de otros contaminantes presentes en el aire, como dimetil disulfuro, dimetil sulfuro, siloxanos, tolueno e hidrocarburos alifáticos.

La combinación de un material híbrido con propiedades adsorbentes y fotocatalíticas y un reactor diseñado para el aprovechamiento de radiación solar y artificial permite eliminar de forma eficiente y en continuo el H_2S del aire.

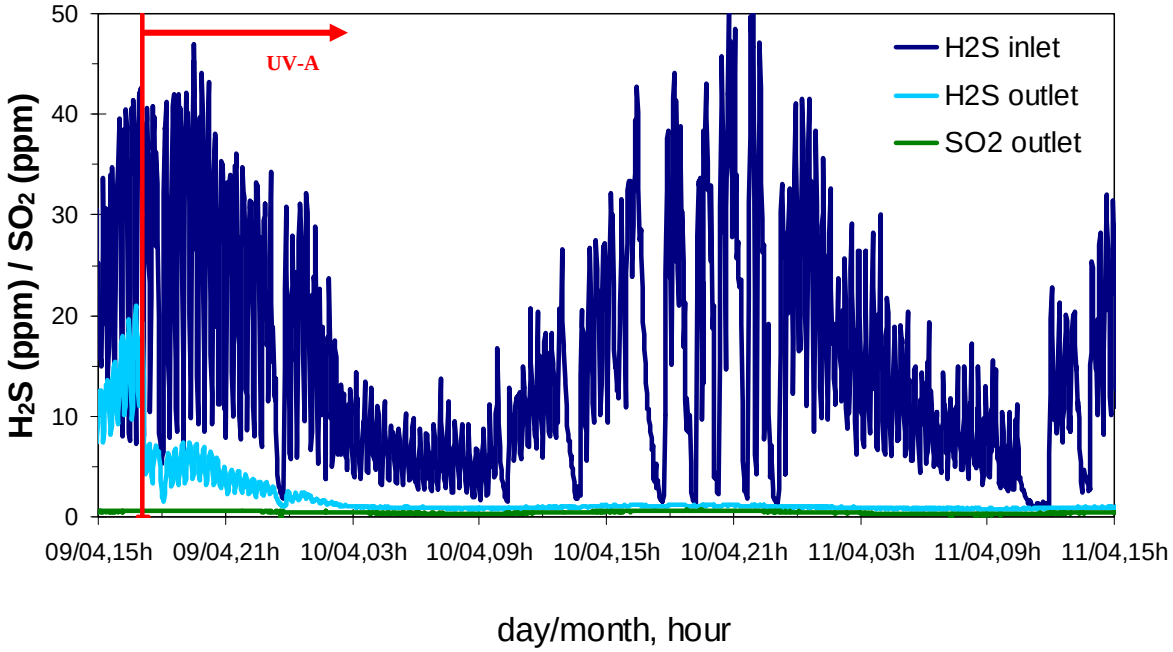


Figura 1. Eliminación de H_2S en la EDAR Viveros de la Villa con $SiMgO_x$-TiO_2 durante el primer día de operación. Condiciones: lámpara de UV-A, caudal de 1 $L \cdot min^{-1}$

BIBLIOGRAFÍA

[1] S. Suárez, J.M. Coronado, R. Portela, J.C. Martín, M. Yates, P. Ávila and B. Sánchez, Environ. Sci. Technol., 42 (2008) 5892.
[2] R. Portela, S. Suárez, R.F. Tessinari, M.D. Hernández-Alonso, M.C. Canela and B. Sánchez, Appl. Catal. B, (sent 2010).
[3] B. Sánchez, R. Portela, S. Suárez and J.M. Coronado, Fotorreactor tubular para fotocatalizadores soportados (Tubular photoreactor for supported photocatalysts). PCT/ES2010/070799, Spain, 2009.

FOTOOXIDACIÓN SELECTIVA DE ALCOHOL CROTÍLICO A CROTONALDEHÍDO SOBRE SISTEMAS BASADOS EN TiO_2

F.J. López-Tenllado[1], J.J. Murcia[2], M.A. Aramendía[1], M.C. Hidalgo[2], A. Marinas[1], J.M. Marinas J.A. Navío[2], F.J. Urbano[1]

[1]Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, 14014-Córdoba, b42lote@uco.es; [2] Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro Mixto Universidad de Sevilla-CSIC, Américo Vespucio s/n, 41092 Sevilla

1. INTRODUCCIÓN

Las reacciones catalizadas promovidas por la luz resultan de gran interés dentro de la Química Verde, pudiendo ser empleadas, por ejemplo, para llevar a cabo reacciones de oxidación selectiva sin usar oxidantes menos respetuosos con el medio ambiente como permanganato o dicromato. En la bibliografía aparece descrita la fotooxidación selectiva de diversos compuestos orgánicos como alcanos, hidrocarburos aromáticos, alquilaromáticos, alquenos y alcoholes [1].

2. PARTE EXPERIMENTAL

El trabajo llevado a cabo por nuestro Grupo de Investigación consistió en la oxidación selectiva del alcohol crotílico a crotonaldehído mediante el empleo de una fuente de radiación ultravioleta y utilizando diferentes catalizadores basados en óxido de titanio. En primer lugar el estudio consistió en buscar las condiciones óptimas de reacción (disolvente, intensidad de radiación, tiempo y concentración de sustrato) usando TiO_2 P25 de Degussa como catalizador base, debido a su carácter de referencia dentro de las reacciones fotocatalizadas. Una vez optimizados estos parámetros de reacción, se estudiaron diferentes catalizadores no comerciales, basados en óxido de titanio sólo o modificado mediante metales de transición.

Los catalizadores constituidos por TiO_2 sin modificar fueron preparados a partir de dos precursores diferentes (tetraisopropóxido de titanio o $TiCl_4$) y sometidos durante su síntesis a diferentes métodos de envejecimiento (agitación magnética, reflujo, microondas y ultrasonidos). Asimismo, en el estudio se emplearon catalizadores de TiO_2 obtenidos a partir de tetraisopropóxido de titanio modificados con metales de transición, Fe, Pd, Pt, Zn, Zr y Ag, y con el método de envejecimiento de microondas y reflujo. Todos estos catalizadores habían sido caracterizados previamente [2]. Adicionalmente, se ensayaron unos catalizadores de oro depositado sobre TiO_2 sol-gel en diferentes condiciones de fotodeposición, preparados por el Grupo del Profesor Navío del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla [3].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De los sistemas ensayados, los mejores catalizadores constituidos por TiO_2 sin modificar fueron los sintetizados a partir del precursor tetraisopropóxido de titanio, aunque presentaron una actividad inferior a la del P25 de referencia. Dentro de los catalizadores de TiO_2 modificados con metales de transición, los de plata y circonio mostraron una actividad semejante a la del P25. Finalmente, los catalizadores con oro

fotodepositado en diferentes condiciones experimentales mostraron la mayor actividad de todas.

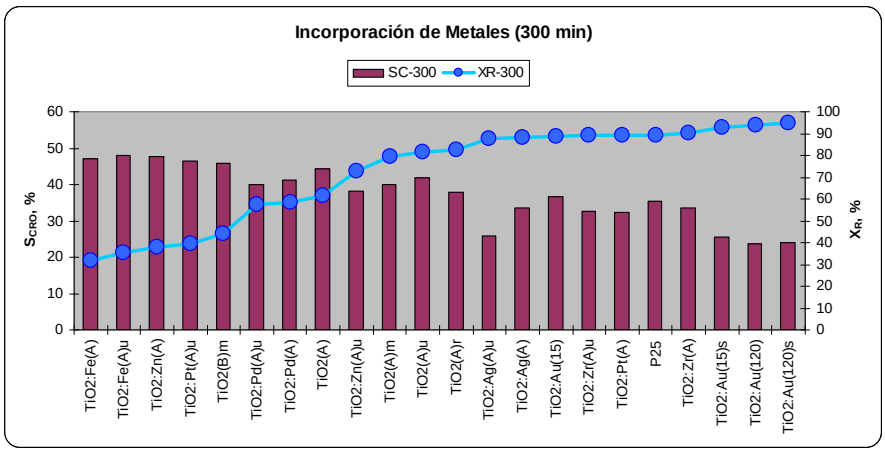


Figura 1. Resultados encontrados con los diferentes sistemas ensayados, expresados en términos de conversión (puntos) y selectividad a crotonaldehido (barras), tras 5h de reacción.

A una conversión dada, la selectividad mostrada hacia crotonaldehído fue la misma para todos los sistemas variando, únicamente, la velocidad de reacción de un catalizador a otro (Figura 2). Así, independientemente del catalizador de TiO_2 existe un rendimiento máximo alcanzable que coincide con un 90% de conversión.

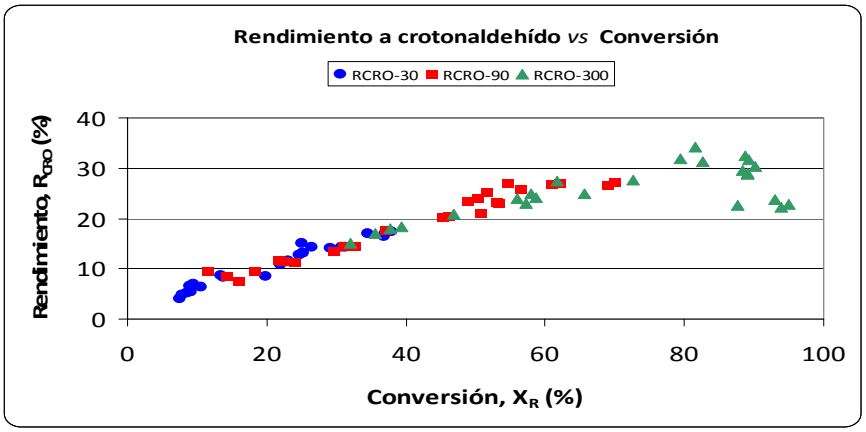


Figura 2. Resultados encontrados para los diferentes catalizadores expresados en términos de rendimiento en función de la conversión.

Agradecimientos

Al MICINN (Proyectos CTQ2008/01330, CTQ2010/18126, CTQ2008-05961-CO2-01), a la Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía (Proyectos P07-FQM-02695, P08-FQM-3931 y P09-FQM-4781), Fondos FEDER y al Ministerio de Educación y Ciencia por la beca FPU 2009 de F.J. López-Tenllado.

Referencias

[1] A. Iyer, H. Galindo, S. Sithambaram, C. King'ondu, C.H. Chen, S.L. Suib, *Appl. Catal. A*, 2010 375 295-302.

[2] M.A. Aramendia, J.C. Colmenares, A. Marinas, J.M. Marinas, J.M. Moreno, J.A. Navio, F.J. Urbano, *Catal. Today*, 2007 128 235-244.

[3] M.C. Hidalgo, J.J. Murcia, J.A. Navío, G. Colón, *Appl.Catal. A*, 2011, in press.

In_2S_3 DOPADO CON VANADIO: UN FOTOCATALIZADOR ESTABLE Y ACTIVO EN TODO EL RANGO DE LUZ VISIBLE

R. Lucena, J. C. Conesa

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Marie Curie 2, 28049 Madrid
rlucena@icp.csic.es

INTRODUCCIÓN

En tecnología fotovoltaica tiene interés la reciente propuesta de Luque y Martí [1] según la cual si en el bandgap de un semiconductor normal se inserta una nueva banda (la banda intermedia, BI) parcialmente ocupada por electrones y que no solapa con las de valencia (BV) y conducción (BC) del semiconductor se puede obtener el salto de un electrón de la BV a la BC no sólo absorbiendo un fotón con energía mayor que el ancho E_g del bandgap, sino también en dos pasos usando dos fotones con menor energía (Fig. 1). Se usa así un intervalo mayor del espectro solar y se tiene mayor corriente total sin sacrificar potencial eléctrico, pudiendo aumentar la eficiencia total en un factor superior a 1.5.

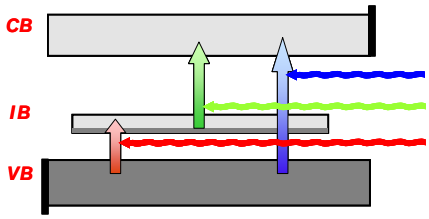


Figura 1- Esquema de operación de un material de banda intermedia

El concepto, aplicado a fotocatálisis, permitiría usar fotones de un rango amplio de luz visible, manteniendo la misma capacidad redox. Nótese que el concepto difiere del clásico dopado que se basa en disminuir el bandgap. En colaboración con un grupo de cálculos cuánticos hemos propuesto para tal aplicación fotovoltaica varios semiconductores típicos dopados con metal de transición [2] y hemos sintetizado alguno de ellos [3]. Aquí se muestra cómo un compuesto así (In_2S_3 dopado con vanadio) da en fotocatálisis una respuesta espectral ampliada que incluso cubre todo el rango visible.

EXPERIMENTAL

In_2S_3 dopado con vanadio se sintetizó solvotermalmente a 463 K en atmósfera inerte a partir de $InCl_3$, VCl_3 y Na_2S; el material sin vanadio se preparó análogamente. Se caracterizó con análisis químico (fluorescencia X), DRX, HR-TEM/EDS y espectroscopía UV-Vis-NIR en modo de reflectancia difusa. Se estudió su actividad fotocatalítica para la oxidación de ácido fórmico (medido por espectrometría UV) a pH controlado en una suspensión acuosa irradiada con una lámpara de Xe provista de filtros que seleccionaban bandas de longitud de onda de ≈50 nm de ancho.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La síntesis [3] permitió obtener un producto de buena cristalinidad incluso tras el dopado con vanadio; la difracción de rayos X (Figura 1) muestra sólo la fase In_2S_3 (tipo espinela con vacantes catiónicas; el pico a $2\theta \approx 20^o$ se debe a la fase hexagonal metaestable, presente como impureza en el material con vanadio), con tamaño de cristal medio ≈23 nm, y sin fases específicas de compuestos de vanadio en el material dopado. Imágenes HR-TEM de éste muestran cristales con los espaciados de In_2S_3, cuyo análisis EDS da relaciones V:In cercanas a la composición química (V:In=1:10.5).

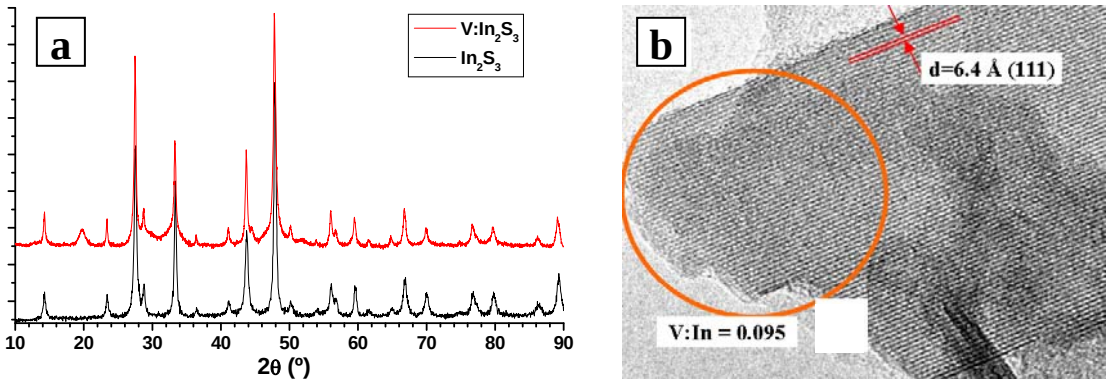


Figura 2- a) Diagramas DRX del In_2S_3 sintetizado con y sin vanadio. b) Imagen HR-TEM del In_2S_3 con vanadio, con la medida EDS; el espaciado corresponde al (111) de In_2S_3 [3]

La medida de la constante de velocidad inicial de fotooxidación de HCOOH a pH controlado en función de la longitud de onda (Fig. 3) muestra que el In_2S_3, incluso sin dopar, es fotoactivo para $\lambda \leq 650$ nm, lo que es coherente con su bandgap (E_g=2.0 eV); es además no sólo más activo que el CdS preparado análogamente, sino también más estable frente a la fotocorrosión, lo que se atribuye a su mayor energía reticular. Finalmente el In_2S_3 dopado con V, que extiende su espectro de absorción debido a la introducción de una banda intermedia (tal como predicen cálculos cuánticos [2c]), también aumenta el rango de fotoactividad hasta 750 nm. Para $\lambda \leq 550$ nm la actividad es similar al material no dopado; no hay pues un aumento de recombinación debido al dopado con V.

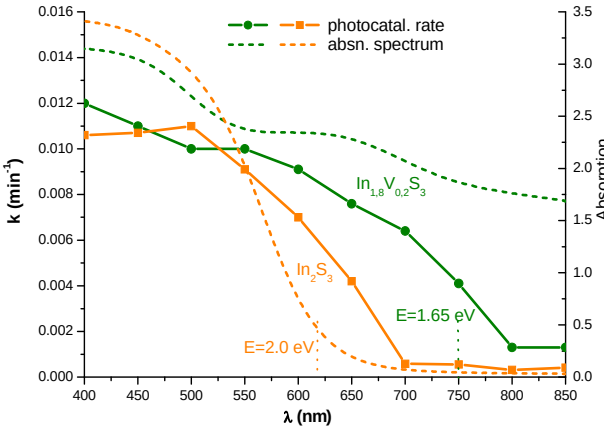


Figura 3- Actividad en la fotooxidación de HCOOH en función de λ, medida a pH=6.5 para In_2S_3 puro o dopado con V, comparada con el espectro de absorción correspondiente

CONCLUSIONES

El dopado con vanadio de In_2S_3, que según cálculos cuánticos [2c] da un material de banda intermedia, permite generar electrones y huecos fotocatalíticamente activos con fotones de energía menor que el bandgap del In_2S_3, cubriendo todo el rango visible. Este tipo de sulfuro es más estable frente a la fotocorrosión que el (más tóxico) CdS.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece financiación de los proyectos NUMANCIA-2 (S2009/ENE1477), GENESIS-FV (CSD2006- 0004) y FOTOMAT (MAT2009-14625-CO3-01).

BIBLIOGRAFÍA

[1] A. Luque, A. Martí, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 5014
[2] a) P. Palacios *et al*. *Phys. Rev. B* 73 (2006) 085206; *ibid. J. Chem. Phys.* 124 (2006) 014711; b) P. Palacios *et al*. *Thin Solid Films* 515 (2007) 6280; *ibid. J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 9525; c) P. Palacios *et al*. *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008) 046403
[3] a) R. Lucena *et al*. *Chem. Maters.* 20 (2008) 5125

IMAGING CATALYTIC ACTIVITY IN INDIVIDUAL CRACKING CATALYST PARTICLES BY SELECTIVE STAINING

J. Ruiz-Martínez[1], I.L.C. Buurmans[1], W.V. Knowles[2], D. Beek[3], J. A. Bergwerff[3], E.T. C. Vogt[3] B.M. Weckhuysen[1]

[1]Inorganic Chemistry and Catalysis Group, Debye Institute for NanoMaterials Science, Faculty of Science, Utrecht University, 3584 CA Utrecht
[2]Research Centre for Catalysts, Albemarle Corporation, Pasadena, Texas 77057-1104, USA
[3]Centre for Catalysts, Albemarle Catalysts Company BV, 1030 BE Amsterdam
Email de contacto: j.ruizmartinez@uu.nl

INTRODUCTION

The increasing worldwide cracking capacity illustrates the importance of the Fluid Catalytic Cracking (FCC) process for the production of refined oil products [1]. Zeolites have been used in FCC catalyst particles since the 1960's because of their suitable acidic properties. Since cracking is initiated on the acid sites inside FCC particles, the acidity of the FCC components influences the overall cracking activity of the catalyst.

Industrially used FCC catalyst particles are micron-sized spheres (average ø 70 μm), containing several materials, including zeolite (H-Y and/or H-ZSM-5), clay, alumina and silica. During the cracking process, the activity of the catalyst particle decreases due to coke formation and several irreversible deactivation mechanisms. This deactivation process has so far only been studied on a macroscopic scale by investigating the activity and selectivity in catalytic cracking tests. However, these investigations fall short of giving precise information about microscopic activity in individual catalyst particles.

The use of fluorescence microscopy in combination with fluorescent probe molecules is a well-developed and powerful tool in biological research [2]. The ability of staining, using fluorescent dyes which selectively bind different targets in biological cells permits the visualization of different parts and events. Here we report the first application of such an approach to a catalytic system to selectively visualize the zeolitic material within industrial FCC catalyst particles. Moreover, the analysis of confocal fluorescence microscopy images could be translated into acidity differences at single particle level. By applying a statistical methodology to a series of catalyst materials deactivated according to industrially relevant protocols, a correlation could be established between cracking activity and acidity.

EXPERIMENTAL

Confocal fluorescence experiments were performed using a Nikon Eclipse 90i upright microscope. Samples for confocal fluorescence microscopy were prepared by placing FCC catalyst particles on the heating element of the Linkam in situ cell and heating them at the desired temperature for 5 min. Subsequently 15 μl of thiophene was added and the heating was stopped after 10 s. Deactivation of FCC catalyst particles was performed using three different methods, namely steaming, 2-step cyclic deactivation and Mitchell impregnation. Performance testing of the FCC catalysts was conducted on a Fluid Simulation Test (FST) apparatus by Imtech.

RESULTS AND DISCUSSION

A reactive probe molecule, thiophene, which can be converted into fluorescent products upon reaction with Brønsted acid sites [3], was chosen to selectively visualize the zeolitic material within industrial FCC catalyst particles. Not only fresh catalyst particles, but also their laboratory deactivated versions were studied in additional measurements using the same approach. Fluorescence intensities clearly differed for the different samples and these intensities were compared to the performance of the samples in catalytic cracking tests. This enabled the correlation of catalytic cracking activity on a macroscopic scale with zeolitic acidity at the single particle level. As a consequence, fundamental new insights in both the characterization of FCC particles, where the zeolite active phase is dispersed in a binder, and its catalytic properties have been obtained. Because most of the zeolite-based catalyst materials have to be shaped and mixed with other components, we strongly believe that this methodology can be applied in a diagnostic manner to pinpoint the activity of the zeolitic phase in a wide variety of catalyst formulations.

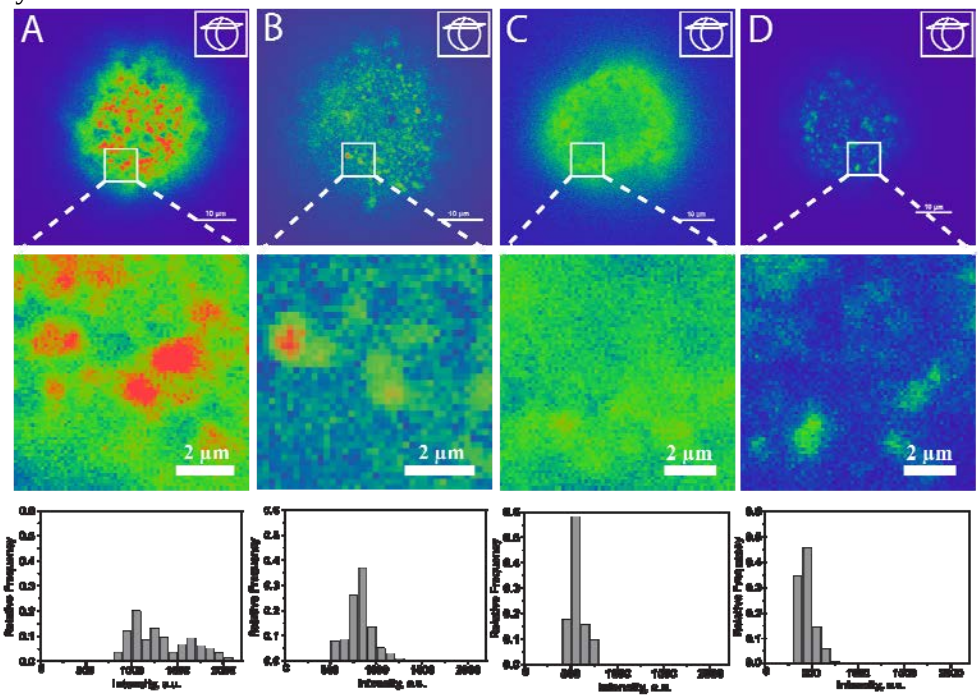


Figure 2. (Top) Confocal fluorescence images of individual FCC particles containing H-Y zeolite after reaction with thiophene at 373 K (λ_{ex} = 561 nm, detection 570-620 nm, false colour images, intensities all boosted with the same factor) in different stages of deactivation, (a) fresh; (b) steamed; (c) two-step cyclic deactivated and (d) Mitchell impregnated-steam deactivated. Magnification of the highlighted areas (Middle) discloses zeolitic domains in the micron size range with decreasing intensity upon deactivation. (Bottom) Fluorescence intensity histograms as determined for the zeolite domains in the four different samples.

REFERENCES

[1] Brouwer, L. E. L. *The Petroleum Handbook*; fifth edition ed.; London, 1966.
[2] Zhang, J.et al. Nature Rev. Mol. Cell Biol. 2002, 3, 906-918.
[3] Kox, M. H. F. et al. *ChemCatChem*, *2*, 564-571.

HIDROGENACIÓN DE ADUCTOS DE CONDENSACIÓN ALDÓLICA SOBRE CATALIZADORES DE METAL PRECIOSO SOPORTADO

L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez*

Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, Facultad de Química, Universidad de Oviedo, C/ Julián Clavería, s/n, 33006 - Oviedo
sordonez@uniovi.es

INTRODUCCIÓN

Actualmente, la obtención de combustibles líquidos a partir de biomasa es uno de los mayores desafíos en el campo de los procesos químicos. Así, los denominados biocombustibles de segunda generación tratan de aprovechar la globalidad de la biomasa, frente al bioetanol y el biodiesel que utilizan como materias primas partes muy específicas de la misma. De entre los procesos descritos en la bibliografía (biológicos, térmicos, químicos), los métodos catalíticos basados en la secuencia hidrólisis-condensación-hidrogenación son los más prometedores por su fácil control y llevarse a cabo a temperaturas moderadas [1, 2].

La primera etapa de esta secuencia es una hidrólisis ácida combinada con una deshidratación de los materiales celulósicos y hemicelulósicos, reacciones con las que se obtienen compuestos carbonílicos tipo furánico. Estos compuestos se caracterizan por su alto contenido en oxígeno y por tener cadenas carbonadas de seis átomos como máximo (su hidrogenación produciría hidrocarburos lineales C6, poco aptos como combustibles). Por ello, se precisa la creación de nuevos enlaces C-C, lo que se consigue mediante reacciones de condensación aldólica, ya que estos compuestos poseen grupos funcionales carbonílicos. La última etapa es la hidrogenación completa de estos aductos oxigenados, obteniéndose como producto alcanos líquidos de propiedades análogas a las de un gasóleo de automoción.

La hidrogenación de estos aductos resulta más complicada que otras reacciones de hidrodesoxigenación, dada la presencia simultánea de dobles enlaces, átomos de oxígeno carbonílicos y átomos de oxígeno en estructuras heterocíclicas. El presente trabajo aborda la hidrogenación del aducto formado en reacciones de condensación entre el furfural y la acetona [3,4], y que puede ser considerado un compuesto modelo de este tipo de aductos. Se han probado distintos metales nobles, soportados sobre alúmina y sobre carbón activo, para la hidrogenación completa de este compuesto.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La hidrogenación se ha llevado a cabo en un reactor autoclave de 500 mL (Zipperclave), con disoluciones en fase orgánica (200 mL, probando distintos disolventes, tales como hexano, tolueno) del aducto furfural-acetona comercial (0.047g). Se ha variado la presión de hidrógeno entre 20 y 60 bar. Se estudiaron la actividad de catalizadores de 0.5 % Pd, Pt, Ru y Rh soportados sobre alúmina, así como Pt y Pd soportados sobre carbón activo comercial (todos ellos, catalizadores comerciales de la serie ESCAT de Engelhard). El análisis de los productos obtenidos se llevó a cabo mediante GC-MS y GC-FID. Los isómeros fueron identificados mediante RMN protón, previo fraccionamiento mediante HPLC.

RESULTADOS

En la figura 1(a) se observan, a modo de ejemplo, los perfiles de evolución de los distintos compuestos con el tiempo para el caso del Pt/Al_2O_3 como catalizador a 220 ºC, 55 bar y usando hexano como disolvente. En la figura 1(b) se observa una gráfica comparativa de las selectividades finales obtenidas con este catalizador a las distintas temperaturas de operación.

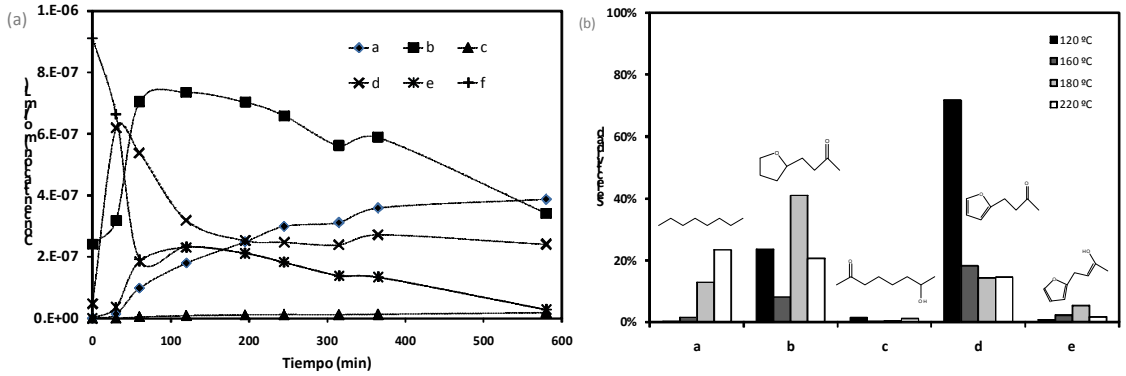


Figura 1: Resultados de la hidrogenación del C8 (f). (a): perfiles obtenidos para la concentración de los distintos productos frente al tiempo en la reacción a 220ºC y catalizador de Pt/Al_2O_3. (b): selectividades finales obtenidas a distinta temperatura con dicho catalizador.

El perfil obtenido indica que la primera hidrogenación se produce sobre el doble enlace de la cadena lateral del furano; tal y como corresponde a un intermedio del reacción, el compuesto que se obtiene ("d") presenta un máximo de selectividad en los primeros minutos (alcanzando un 40%), para decrecer considerablemente a medida que aparecen los demás productos de hidrogenación. Con una evolución similar, aunque más suave, se identificó el isómero ceto-enólico del compuesto anterior, identificado como producto "e". A medida que avanza la reacción, la hidrogenación pasa a ser sobre los dobles enlaces del anillo de furano ("b"), siendo el sustituyente oxigenado (cetona) el más resistente, pues sólo después de abrirse la cadena (intermedio "c") se hidrogena. Este intermedio no presenta una selectividad relevante en ningún momento de la reacción, denotando una gran inestabilidad, de forma que a medida que se produce, se hidrogena para dar el octano lineal ("a"), producto final deseado. Los resultados obtenidos se han modelizado considerando un esquema de reacciones en serie para las sucesivas hidrogenaciones. Cada una de las etapas puede considerarse de primer orden respecto de la concentración de reactivo. A temperaturas menores, los perfiles obtenidos con Pt siguieron la misma tendencia que la anterior, pero mostrando un grado de avance de la reacción sensiblemente menor, de forma que, a menos de 180ºC, la selectividad al octano es prácticamente nula. Similares efectos han sido observados para el caso de la presión de hidrógeno, no observándose la formación de octano a presiones por debajo de 50 bar. De entre las distintas fases activas, el Pd es ligeramente menos activo y selectivo, mientras que Rh y Ru presentan baja actividad y no producen nada de octano. Por otra parte, el soporte catalítico no juega un papel importante en esta reacción, ni en la conversión ni en la distribución de productos.

REFERENCIAS

[1] J.N. Chheda, J. A. Dumesic, Catal. Today 123 (2007) 59.
[2] G.W. Huber, J.N. Chheda, C.J. Barret, J.A. Dumesic, Science 308 (2005) 1446.
[3] L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez. Catal.Today (2010), doi:10.1016/j.cattod.2010.11.032.
[4] S. Ordóñez, E. Díaz, M. León, L. Faba. Catal. Today (2010), doi:10.1016/j.cattod.2010.11.056.

DESACTIVACIÓN DE CATALIZADORES DE COBRE DURANTE LA DESHIDROGENACIÓN DE CICLOHEXANOL A CICLOHEXANONA

A. Romero[1], A. Santos[1], J.M. Rosas[1], E.Simón[1]
[1] *Dpto Ingenieria Quimica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense Madrid. Ciudad Universitaria S/N. 28040 Madrid, España*

Email de contacto: jmrosas@quim.ucm.es

INTRODUCCIÓN

La ciclohexanona es un importante intermedio en la fabricación de fibras sintéticas y constituye la materia prima para la fabricación de caprolactama. La ciclohexanona es principalmente obtenida mediante deshidrogenación catalítica de ciclohexanol. Esta reacción presenta serios inconvenientes ya que está limitada por el equilibrio y es endotérmica. En la industria se emplean reactores de lecho fijo que operan en modo adiabático o isotermo y catalizadores basados en Cu o en ZnO-CaO [1]. Los catalizadores comerciales basados en cobre se utilizan en condiciones suaves (200-300ºC) y son mayoritariamente formulaciones de CuO-ZnO y CuO-Cr_2O_3. Durante la reacción, estos catalizadores sufren una cierta desactivación que puede ser atribuida a la formación de depósitos de coque, cambios de la fase activa, sinterización térmica, modificación de sus propiedades físicas, etc,[2]. Apenas se encuentran referencias en la bibliografía sobre la desactivación de estos catalizadores durante este proceso.

El presente trabajo tiene por objeto la correlación de las propiedades físico-químicas del catalizador fresco, reducido y a diferentes tiempos de reacción con la actividad del mismo.

EXPERIMENTAL

La deshidrogenación catalítica de ciclohexanol (OL) a ciclohexanona (ONA) se ha llevado a cabo en fase gas a presión atmosférica en un reactor tubular de lecho fijo de acero inoxidable en operación continua. Se han empleado dos catalizadores comerciales: CuO-ZnO (T-2130, Süd-Chemie) y CuO-Cr_2O_3 (Cu-0203, Engelhard). El lecho ha sido cargado con 10 g de cada catalizador. Los catalizadores fueron reducidos con 95% nitrógeno- 5% hidrógeno a 180 ºC durante 18 horas (*GHSV* = 1100 h^{1}). La temperatura de reacción fue de 250 ºC. El ciclohexanol alimentado fue dopado con un 5% de ciclohexanona para evitar su solidificación (p.f. 22ºC). El caudal de alimentación fue de 0,5 mL min^{-1} (*WHSV* = 2,89 h^{-1}). La salida del reactor fue enfriada a 20 ºC y las fases gas y líquida separadas y recogidas. La fase líquida fue analizada mediante GC/FID y GC/MS. Los catalizadores han sido caracterizados mediante las siguientes técnicas: adsorción-desorción de N_2 a -196ºC, análisis de carbono total, DRX, XPS, FT-IR, SEM, ICP-MS, RMN en estado sólido y ensayo de descomposición de N_2O.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Ambos catalizadores exhiben alta actividad en la deshidrogenación de ciclohexanol. Sin embargo, se observa cierta desactivación con el transcurso de reacción. En la Figura 1 puede observarse para ambos catalizadores un descenso de la

actividad, cerca del 50%, a altos tiempos de reacción (350 h). Los análisis de SEM indicarón la presencia de coque superficial, que fue analizado mediante RMN y FT-IR. Los resultados mostraron la presencia de carbono con hibridación sp^2, probablemente asociado a enlaces poliaromáticos. El contenido en coque, determinado mediante análisis de carbono total, incrementa con el tiempo de reacción (hasta un 6% para el CuO-ZnO y un 8% para el $CuO\text{-}Cr_2O_3$).

La actividad catalítica relacionada con las fases activas de cobre fue evaluada mediante las técnicas de DRX, XPS y el ensayo de descomposición de N_2O. Los resultados de DRX indicaron que el tamaño del cristal de la especie cobre metálico aumenta con el tiempo de reacción (Figura 2). Una reducción del contenido en cobre fue detectada mediante XPS, probablemente asociado a la deposición de coque en la superficie. El área superficial, la porosidad y la distribución topográfica de los catalizadores también han sido examinadas. Además se analizado los perfiles de las impurezas formadas, fenol para el catalizador CuO-ZnO, y ciclohexeno y fenol para $CuO\text{-}Cr_2O_3$, durante el transcurso de la reacción.

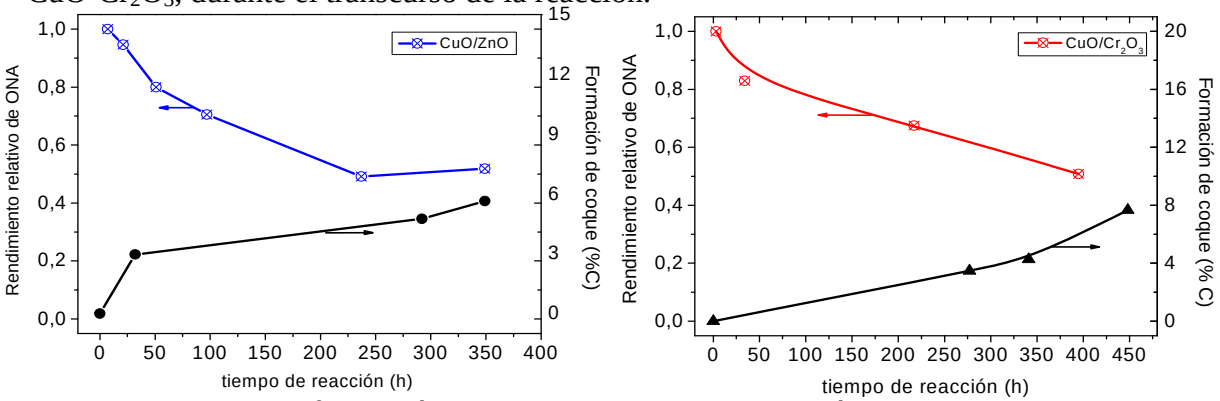


Figura 1. Actividad y formación de coque vs. tiempo de reacción para cada catalizador.

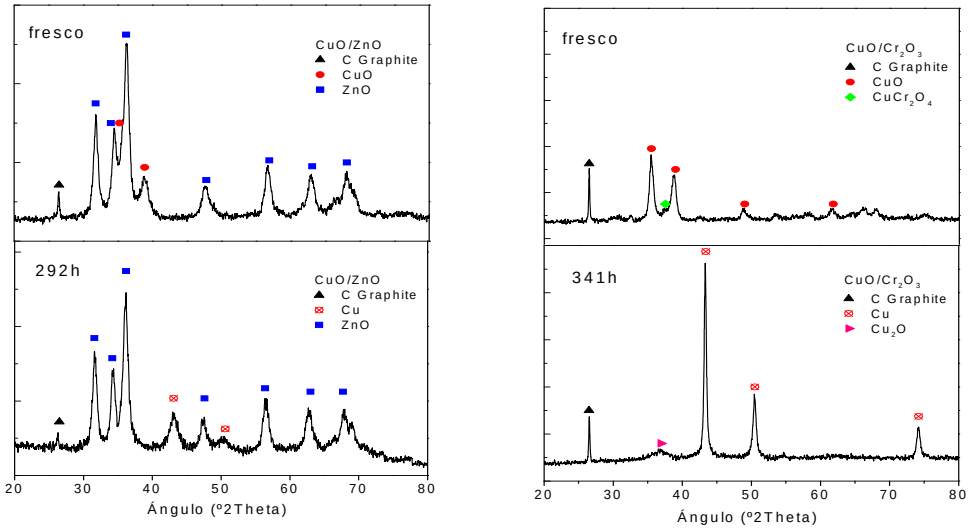


Figura 2. Difractogramas de catalizador fresco y a diferentes tiempos de reacción.

BIBLIOGRAFÍA

[1] H.A. Wittcof and R.G. Reuben, Industrial Organic Chemical. Ed. Wiley (1996) 253-264.
[2] C.H. Bartholomew, Appl. Catat. 212 (2001) 17-60.

ESTUDIO COMPUTACIONAL DEL MECANISMO DE REACCIÓN EN LA OXIDACIÓN AERÓBICA DE HIDROCARBUROS CATALIZADO POR ALUMIFOSFATOS MICROPOROSOS

L. Gómez-Hortigüela [1,2], **F. Corà**[2], **C. R. A. Catlow**[2]

[1] *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica-CSIC. c/ Marie Curie 2. 28049. Cantoblanco. Madrid. ESPAÑA.*
[2] *Department of Chemistry, University College London. 20 Gordon Street. WC1H 0AJ. London. UNITED KINGDOM.*
Email: lhortiguela@icp.csic.es

INTRODUCCIÓN

La oxidación controlada de hidrocarburos constituye una de las reacciones fundamentales en la industria química actual. Además, la oxidación parcial selectiva en la posición terminal del hidrocarburo, que es el producto de mayor interés industrial, representa un gran desafío en el contexto de la química catalítica actual, especialmente si se usa O_2 como oxidante, debido a sus claras ventajas medioambientales. A lo largo de los años, se ha estudiado una gran variedad de sistemas catalíticos, tanto homogéneos como heterogéneos; sin embargo, debido a sus ventajas relacionadas con su manipuliación y reciclaje, hoy en día la investigación se centra en el desarrollo de catalizadores heterogéneos de oxidación. Dentro de todos los materiales estudiados, cabe destacar la elevada actividad catalítica que presentan los aluminofosfatos microporosos cristalinos cuando éstos están dopados con metales de transición, tales como Mn, Fe ó Co. La principal ventaja de estos catalizadores viene de su red microporosa de dimensiones moleculares, que puede dar lugar a efectos de selectividad de forma y así a un aumento de la regioselectividad hacia los productos deseados (oxidación terminal), así como su bajo impacto medioambiental.

Aunque se conoce que esta reacción tiene lugar a través de un mecanismo radicálico, con la consiguiente formación de intermedios tipo hidroperóxido [1,2], el mecanismo exacto de reacción a través del cual estos materiales son capaces de catalizar la oxidación de hidrocarburos empleando como oxidante O_2 es desconocido. Tal conocimiento es, sin embargo, esencial si se desea mejorar la actividad y, sobre todo, la regioselectividad de estos catalizadores, lo que nos llevó a estudiar este mecanismo de reacción mediante la aplicación de métodos computacionales, empleando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).

METODOLOGÍA COMPUTACIONAL

Como modelo de reacción, se ha estudiado la oxidación aeróbica de etano en materiales aluminofosfato tipo MnAPO-5, es decir, la estructura AFI dopada con Mn, en sustitución de Al. Se han empleado técnicas de DFT (programa CRYSTAL), usando el funcional híbrido B3LYP, condiciones periódicas de contorno, una celda unidad y grupo espacial P1 (sin simetría). Para cada uno de los pasos de reacción, se estudió el

diagrama energético en función de la coordenada de reacción, lo que nos permitió obtener las energías de activación y entalpías de reacción para cada paso.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la presente comunicación se presentará un mecanismo para el ciclo completo de reacción de este tipo de oxidaciones catalíticas [3]. Los resultados computacionales están en perfecto acuerdo con las observaciones experimentales expresadas en la bibliografía, dando cuenta de la alta fiabilidad del modelo computacional empleado. Los resultados demuestran que la elevada eficiencia catalítica de este tipo de materiales en la oxidación de hidrocarburos está intrínsecamente unida a, por una parte, la actividad redox de los iones Mn presentes en la red zeolítica, que son capaces de cambiar el estado de oxidación entre +2 y +3, y por otra parte, a la insaturación coordinativa de los iones Mn en posiciones tetraédricas dentro de la red y su disponibilidad a aumentar su entorno de coordinación, lo cual favorece la reacción por la estabilización de los radicales que contienen O (EtO•, EtOO• y HO•, donde Et se refiere a la cadena CH_3CH_2) mediante la formación de complejos con Mn.

El mecanismo propuesto demuestra el papel crucial que ambos estados de oxidación del Mn juegan en el mecanismo de reacción: los sitios Mn^{III} sufren un ciclo inicial de reacciones que lleva a la producción del intermedio hidroperóxido correspondiente (EtOOH), el cual sólo puede ser transformado en los productos de reacción (alcoholes, aldehídos/cetonas y ácidos) por mediación de sitios Mn^{II}. Así pues, se requiere un paso previo de preactivación de los sitios Mn^{III} que produzcan sitios reducidos de Mn para promover la descomposición del hidroperóxido en los productos finales [4]. Esta preactivación tiene lugar a través de la transformación de la molécula de hidrocarburo en el correspondiente radical peroxo (EtOO•), estabilizado por formación de un complejo con Mn^{III}, y promoviendo al mismo tiempo la reducción a Mn^{II}. Ambas especies, Mn^{II} y Mn^{III}---EtOO•, serán activas en el consiguiente ciclo de propagación en el que los sitios Mn^{II} catalizan la descomposición del hidroperóxido que dará lugar a la formación de los productos de oxidación a través de dos mecanismos paralelos, a través de radicales tipo alcoxo (EtO•) o hidroxo (HO•). Las especies de Mn^{III}, en cambio, se encargarán de la producción adicional de hidroperóxido. La principal característica de este mecanismo es la perfecta complementariedad entre los dos mencionados productos de la preactivación, Mn^{II} y Mn^{III}---EtOO•. Estas dos especies no pueden trabajar de manera independiente, sino que ambas son requeridas para el funcionamiento de la reacción: Mn^{III}---EtOO• produce el hidroperóxido, pero no puede descomponerlo en los productos de reacción, mientras que Mn^{II} descompone el hidroperóxido pero no puede producirlo. El mecanismo propuesto proporciona la base fundamental para entender el comportamiento catalítico de estos materiales, esencial para tratar de introducir mejoras en la actividad y regioselectividad de los mismos.

BIBLIOGRAFÍA

[1] J. M. Thomas, R. Raja, G. Sankar, R. G. Bell, *Nature* 398 (1999)227.
[2] B. Modén, B-Z. Zhan, J. Dakka, J. G. Santiesteban, E. Iglesia, *J. Catal.* 239 (2006) 390.
[3] L. Gómez-Hortigüela, F. Corà, G. Sankar, C. M. Zicovich-Wilson, C. R. A. Catlow, *Chem. Eur. J.* 16 (2010) 13638.
[4] L. Gómez-Hortigüela, F. Corà, C. R. A. Catlow, ACS Catalysis, 1 (2011) 18.

EFECTO DEL ENVEJECIMIENTO EN SUSPENSIONES COLOIDALES DE PALADIO Y SU USO EN LA OXIDACIÓN SELECTIVA DE CO (PrOx)

I. Miguel-García, Á. Berenguer-Murcia, D. Cazorla-Amorós

Grupo de Materiales Carbonosos y Medio Ambiente. Dpto. Química Inorgánica. Universidad de Alicante. Ap.99, E-03080, Alicante.
izaskun.miguel@ua.es

INTRODUCCIÓN

La síntesis de nanopartículas mediante el método de reducción por disolvente es un método bien documentado de preparación de partículas de tamaño pequeño y muy homogéneo [1]. Sin embargo, este procedimiento requiere del uso de un agente protector para evitar la sinterización de las partículas en suspensión. Dicho agente puede tener influencia en las propiedades catalíticas de las partículas metálicas. La interacción entre el agente protector y la superficie de las nanopartículas ya ha sido estudiada [2] y además, se ha comprobado que su presencia puede afectar notablemente al comportamiento catalítico [3]. De acuerdo con la bibliografía, cuando se preparan las suspensiones coloidales éstas son estables durante un tiempo prolongado. Sin embargo, no se ha prestado atención al efecto que este tiempo tiene sobre la evolución de la interacción entre el agente protector y las nanopartículas en las suspensiones, y por tanto, sobre su comportamiento catalítico. Por este motivo, en este trabajo se ha analizado el efecto del envejecimiento en suspensiones coloidales de paladio recubiertas con poli-*n*-vinilpirrolidona (PVP) y su actividad catalítica. Los catalizadores preparados a partir de estos coloides se han probado en la reacción de oxidación selectiva de CO (PrOx).

EXPERIMENTAL

Para este trabajo se han preparado diferentes suspensiones de nanopartículas de paladio mediante el método de reducción por disolvente. En este método, el precursor metálico ($Pd(ac)_2$) se reduce en etilenglicol para formar nanopartículas metálicas bajo atmósfera inerte y en presencia de un agente protector (polivinilpirrolidona, PVP 40K) que previene la coalescencia de las mismas [3]. Las nanopartículas son purificadas tras su síntesis y almacenadas en metanol en forma de suspensiones estables de concentración conocida. Tras distintos tiempos después de su purificación se han preparado catalizadores soportados en Al_2O_3 para el estudio de su actividad catalítica.

Las nanopartículas y catalizadores de este trabajo se han caracterizado mediante espectroscopía de plasma por acoplamiento inductivo (ICP), termogravimetría (TG-MS), microscopía electrónica de transmisión (TEM), y espectroscopía infrarroja (IR).

En cuanto a las pruebas de los catalizadores en la reacción de PrOx, la muestra se somete a un tratamiento reductor en una corriente de 10%H_2/He, a 200ºC durante 2h antes del test catalítico. Los ensayos se llevan a cabo en condiciones no isotermas, hasta

200ºC, y empleando una corriente de gases con una composición 2%CO, 2%O_2, 30%H_2 en He. La conversión de CO y la selectividad de las muestras se han analizado mediante cromatografía de gases (GC).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las nanopartículas presentan un tamaño pequeño y una distribución de tamaño de partícula estrecha en todos los casos, antes y después del depósito sobre alúmina, lo que indica que el tiempo de envejecimiento no tiene ningún efecto significativo. Los análisis termogravimétricos indican que la cantidad de PVP en los catalizadores disminuye a medida que aumenta el tiempo de envejecimiento de las nanopartículas en suspensión, lo que puede deberse a una disolución parcial del PVP en el metanol que se emplea en la suspensión de las nanopartículas purificadas.

El comportamiento de los catalizadores en la reacción de PrOx muestra importantes diferencias en función del tiempo de envejecimiento de la suspensión de nanopartículas. El catalizador "fresco", en el que las nanopartículas se depositan inmediatamente tras la purificación, muestra un comportamiento muy interesante, con valores de selectividad superiores al 50% a temperaturas por debajo de 150ºC que concuerda con resultados previos [3]. Sin embargo, tanto la actividad como la selectividad de las muestras disminuyen a medida que aumenta el tiempo de envejecimiento de las partículas (Tabla 1). Así, la presencia de PVP tiene una influencia muy positiva en la actividad catalítica de nanopartículas de paladio soportadas en Al_2O_3 para la reacción de PrOx. En este sentido, la interacción PVP-metal se modifica en función del tiempo de envejecimiento debido a la disolución del PVP en el disolvente orgánico en que se suspenden las nanopartículas. Las diferencias en la densidad electrónica que puede provocar en las nanopartículas de Pd tienen una clara influencia en la actividad catalítica de las nanopartículas de paladio.

Tabla 1. Resultados de la actividad catalítica de los catalizadores a T=130ºC.

Tiempo de envejecimiento	***Selectividad (%)***	***TOF (s^{-1})***
1 día	51.0	0.10
1 mes	42.2	0.07
6 meses	19.6	0.04

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN), al PLAN E (Proyectos CTQ2009-10813/PPQ, RyC-2009-03813) y al Proyecto PROMETEO de la Generalitat Valenciana y al programa FEDER (Prometeo/2009/047) la financiación necesaria para llevar a cabo este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

[1] P. Lu, T. Teranishi, K. Asakura, M. Miyake, N. Toshima, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 9673
[2] Y. Borodko, S.M. Humphrey, T.D. Tilley, H. Frei, G.A. Somorjai, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 6288
[3] I. Miguel-García, Á. Berenguer-Murcia, D. Cazorla-Amorós, *App. Catal. B* 98 (2010) 161

COMUNICACIONES EN PÓSTER

CERIA DOPADA CON PRASEODIMIO PARA CATALIZAR LA COMBUSTIÓN DE CARBONILLA.

N. Guillén, A. Bueno, A. García

Grupo MCMA. Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Alicante. Carretera de San Vicente del Raspeig s/n. Alicante.

a.garcia@ua.es

INTRODUCCIÓN

La incorporación de zirconio a la red de ceria mejora considerablemente la estabilidad térmica de este óxido y, si se elige un método adecuado de síntesis que conduzca a un óxido con buenas propiedades texturales y estructurales, también la actividad catalítica hacia la combustión de carbonilla. Por este motivo nuestro grupo ha llevado a cabo una actividad intensa relacionada con la preparación y caracterización de estos óxidos mixtos [1]. La mejor reducibilidad de PrO_x hace pensar que la incorporación de praseodimio a la red de ceria podría mejorar los resultados obtenidos con ceria-zirconia en esta aplicación catalítica. El objetivo del presente trabajo reside en sintetizar óxidos mixtos de ceria-praseodimia de diferentes composiciones nominales y óxidos puros de cerio y praseodimio para analizar su comportamiento en la reacción de oxidación de NO a NO_2 y en la de combustión de carbonilla en NOx y O_2. Los resultados se compararán con los del mejor catalizador ceria-zirconia preparado hasta la fecha para esta aplicación.

EXPERIMENTAL

Se disolvieron en agua las cantidades apropiadas de los precursores: $Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ y $Pr(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ para la obtención de diversos óxidos puros y mixtos (CeO_2, PrO_2, $Ce_{0,80}Pr_{0,20}O_2$, $Ce_{0,50}Pr_{0,50}O_2$ y $Ce_{0,20}Pr_{0,80}O_2$). Los hidróxidos correspondientes se precipitaron/co-precipitaron adicionando una disolución diluida de NH_3. Los sólidos obtenidos se filtraron y calcinaron a 500ºC durante 1 hora, caracterizándose posteriormente mediante adsorción de N_2, DRX, espectroscopía Raman, RTP-H_2 y XPS. Con objeto de comprobar la importancia del método de síntesis, una de las composiciones se preparó también mediante calcinación directa de una mezcla íntima de los nitratos precursores ($Ce_{0,50}Pr_{0,50}O_2$-nitratos). Asímismo, a título comparativo se ha estudiado el óxido mixto Ce-Zr que ha mostrado, en estudios previos [1], mejor actividad para la combustión de carbonilla (preparado por la ruta de microemulsión; $Ce_{0,76}Zr_{0,24}O_2$-microemulsión; 128 m^2/g). Este oxido mostró una actividad catalítica similar a la de un catalizador comercial de Rhodia de composición semejante.

Los ensayos catalíticos de combustión de carbonilla se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica, empleando una mezcla gaseosa (500 ml/min) con 500 ppm de NO_x/5% O_2 en N_2, y una mezcla de 20 mg carbonilla + 80 mg de catalizador (en *contacto débil*), la cual se calentó de 25º a 750ºC (10ºC/min). Los

ensayos de oxidación de NO a NO_2 se realizaron con 80 mg de catalizador (sin carbonilla) y en las mismas condiciones descritas. La composición de la corriente gaseosa se monitorizó mediante analizadores específicos de gases NDIR-UV para NO, NO_2, CO, CO_2 y O_2.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 recoge la oxidación de NO a NO_2, expresada como porcentaje de NO_2 generado, para todas las muestras estudiadas, en función de la temperatura de reacción. Todos los óxidos preparados presentan una buena capacidad de oxidación de NO y el dopado con praseodimio conduce a una mayor cantidad de NO_2 generado respecto a la ceria pura, así como a un desplazamiento del perfil de producción a menores temperaturas. El área BET no es el parámetro que condiciona la producción de NO_2, pues el área presenta su máximo en la composición $Ce_{0,80}Pr_{0,20}O_2$ y todos los óxidos mixtos producen cantidades parecidas de NO_2. La muestra preparada por calcinación de nitratos se comporta de forma muy semejante a la homóloga preparada por co-precipitación, lo que se atribuye a que ambos óxidos mixtos presentan relaciones superficiales atómicas Ce/Pr parecidas. Respecto a este punto cabe destacar que todas las muestras se caracterizan por poseer un enriquecimiento superficial en Pr (excepto $Ce_{0,20}Pr_{0,80}O_2$, la cual presenta una relación semejante a la nominal).

La Figura 2 representa los perfiles de conversión de carbonilla, en función de la temperatura de reacción. Todos los óxidos con praseodimio son más activos que la ceria pura, lo que es coherente con la mayor capacidad de generar NO_2. Cabe destacar que varios de los óxidos mixtos Ce-Pr preparados en este trabajo son más activos que el mejor oxido mixto Ce-Zr preparado hasta la fecha.

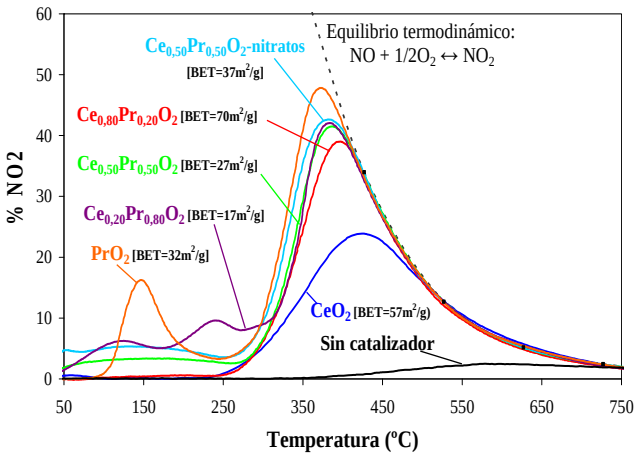


Figura 1. Perfiles de oxidación catalítica de NO a NO_2.

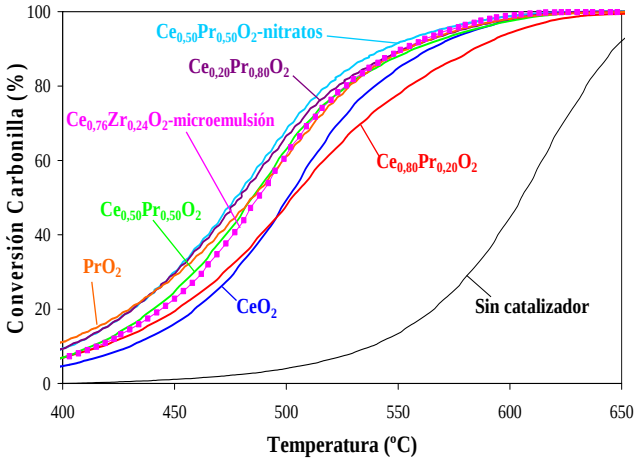


Figura 2. Perfiles de combustión de carbonilla.

BIBLIOGRAFÍA

[1] I. Atribak, A. Bueno-López, A. García-García, *Top. Catal.*52 (2009) 2088.

DEMOSTRACIÓN EN CONDICIONES REALES DE LA REGENERACIÓN CATALÍTICA DE FILTROS DE PARTÍCULAS DIESEL UTILIZANDO ÓXIDOS DE CERIO.

M. Valencia[1], E. López[1], S. Andrade[1], Iris M. L.[1], N. Guillén[2], V. Rico[2], A. García[2], C. Salinas[2], A. Bueno[2].

[1] Centro Tecnológico de Automoción de Galicia, Departamento de Ensayos. Pol. Industrial A Granxa Parcela 249-250. Porriño-Pontevedra

[2] Grupo MCMA. Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Alicante. Carretera de San Vicente del Raspeig s/n. Alicante.
agus@ua.es (A.Bueno)

INTRODUCCIÓN

El sistema más utilizado en vehículos diésel para eliminar las partículas de carbonilla emitidas, conocido como sistema CRT, combina un filtro de partículas (DPF) con un catalizador de oxidación que contiene Pt y que se coloca delante del filtro. El papel del catalizador es oxidar NO a NO_2, aprovechando el fuerte carácter oxidante de este gas para acelerar la combustión de la carbonilla retenida en el filtro. Durante la última década se está llevando a cabo una intensa labor de investigación a nivel laboratorio para sustituir el Pt por otras fases activas sin metales nobles. Nuestro equipo de investigación ha estudiado la síntesis, propiedades y actividad catalítica tanto de óxidos de cerio puros como dopados con diferentes especies como zirconio, praseodimio, lantano, ytrio o samario entre otros [1,2]. Entre todos los óxidos preparados, los óxidos mixtos Ce-Pr son los más prometedores, al combinar una alta actividad con una buena estabilidad térmica. El escalado a nivel real, sin embargo, tiene importantes dificultades intrínsecas debido a que tanto el catalizador como las partículas se encuentran en estado sólido, por lo que el contacto entre ambos es habitualmente muy pobre en un filtro DPF. En este estudio se demuestra mediante ensayos en un banco de pruebas real que las mejores fases activas preparadas hasta la fecha ($Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_2$) por nuestro grupo son capaces de acelerar la combustión de la carbonilla retenida en un filtro DPF comercial.

EXPERIMENTAL

Se han preparado fases activas de composición $Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_2$ tanto en polvo como soportadas en un filtro DPF comercial de SiC (suministrado por CTI; 300cpi; longitud 25,4 cm; diámetro14,4 cm) utilizando $Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ y $Pr(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ como precursores. El catalizador en polvo se preparó mediante calcinación de una mezcla de nitratos de Ce y Pr, y las fases soportadas en el filtro se introdujeron mediante impregnación del filtro comercial con una disolución acuosa de los nitratos precursores de Ce y Pr. En ambos casos se llevó a cabo una calcinación a 500ºC. Con el catalizador en polvo se realizaron ensayos de combustión de carbonilla en el laboratorio, en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica, empleando mezclas gaseosas ($30000h^{-1}$) con $5\%O_2/N_2$ o 500 ppm de $NO_x/5\%$ O_2/N_2, y una mezcla de 20 mg carbonilla + 80 mg de

catalizador (en *contacto débil*), la cual se calentó desde 25º a 750ºC (10ºC/min). Como carbonilla modelo se empleó el negro de carbón comercial Printex-U, de Degussa. Los ensayos en el banco de pruebas se realizaron empleando el filtro DPF con las fases activas y otro similar sin catalizador, haciendo operar un motor diesel sobrealimentado de 4 tiempos, 4 cilindros y 1,6 litros de cilindrada en diferentes condiciones. En estos ensayos se monitoriza la composición de los gases mediante analizadores específicos, la cantidad de sólidos en suspensión mediante un opacímetro AVL 4155 conforme a la Norma ISO 10054 y la caída de presión originada por los filtros DPF.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En todos los experimentos realizados en el banco de pruebas se consigue eliminar el 100% de los sólidos que contiene la corriente gaseosa tanto con el filtro sin fases activas como con el filtro con catalizador. En la Figura 1 se observa la caída de presión originada por ambos filtros. En la mayoría de las condiciones de operación del motor, el filtro con fases activas genera mayor caída de presión que el filtro sin catalizador, ya que el óxido mixto Ce-Pr bloquea parte de la porosidad del SiC. Como tendencia general, la caída de presión aumenta al aumentar la carga en el motor, ya que aumenta la velocidad espacial en el filtro. Asimismo, en general aumenta la caída de presión con el tiempo debido a que aumenta la cantidad de sólidos acumulada en los filtros. Sin embargo, cuando se emplea en el motor una carga suficiente para alcanzar 550ºC en el filtro DPF, la caída de presión en el filtro con catalizador disminuye respecto a los ensayos previos, lo que evidencia que el filtro está siendo regenerado mediante combustión catalítica. Los ensayos a nivel laboratorio (Figura 2) confirman que las fases activas empleadas son capaces de disminuir la temperatura de combustión de la carbonilla. Para analizar el mecanismo de combustión se preparó un catalizador de oxidación introduciendo las fases $Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_2$ en un monolito de cordierita con estructura celular y, en las condiciones de los ensayos en el banco de pruebas, no mostró capacidad de oxidar NO a NO_2. Esto evidencia que el mecanismo de combustión de la carbonilla en condiciones reales no se basa en el mecanismo convencional de un sistema CRT, basado en la producción de NO_2, sino que parece prevalecer el mecanismo basado en la producción de "oxígeno activo", tal y como se ha demostrado en algunos experimentos en el laboratorio [2].

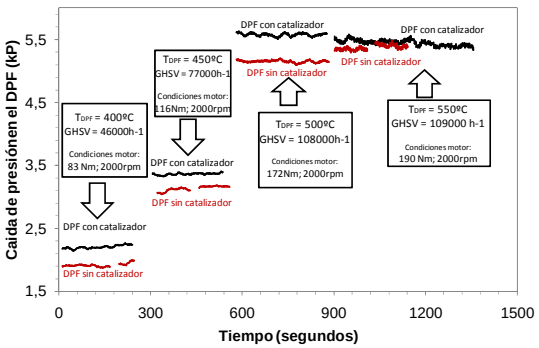


Figura 1. Ensayos en el banco de pruebas.

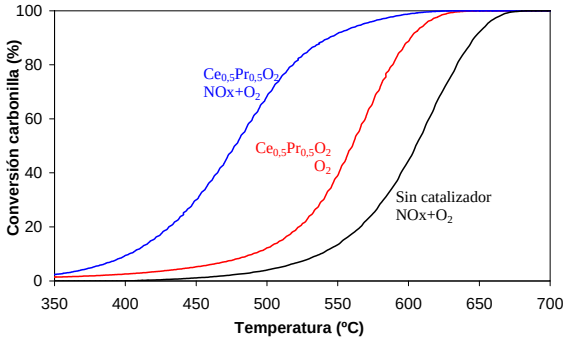


Figura 2. Ensayos en el laboratorio.

BIBLIOGRAFÍA

[1] A. Bueno-López, K. Krishna, M. Makkee, Jacob A. Moulijn. *Catal. Letters* 99 (2005) 203.

[2] I Atribak, A. Bueno-López, A. García-García, Top. Catal.52 (2009) 2088.

INFLUENCIA DE LA GEOMETRIA DEL SOPORTE ESTRUCTURADO EN CATALIZADORES PARA LA COMBUSTIÓN DE HOLLÍN

E.D. Banús[1], O. Sanz[2+], E.E. Miró[1], V.G. Milt[1], M.A. Ulla[1]

[1] *Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE, FIQ-UNL-CONICET), Santiago del Estero 2829, 3000 Santa Fe, Argentina. Tel:+54-342-4536861*

[2] *Laboratorio de Catálisis, Grupo Ingeniería Química, Departamento de Química Aplicada, Facultad de Química, UPV-EHU. P° Lardizábal, 3, 20018 San Sebastián, España. oihane.sanz@ehu.es*

Introducción

Los motores diesel son muy usados actualmente debido a su gran confiabilidad y durabilidad, pero emiten dos peligrosos contaminantes, el hollín (sólido) y los óxidos de nitrógenos (gases) [1]. Las legislaciones actuales, exigen niveles de emisión cada vez más bajos de estos contaminantes. Una de las formas viables para su reducción es el postratamiento de los gases de combustión utilizando catalizadores estructurados. Por las características de los contaminantes el catalizador estructurado debe poseer capacidad de filtrado, por lo que en este trabajo se comparan el catalizador $Co,Ba,K/ZrO_2$ (previamente evaluado en polvo, [2]) depositado sobre esponja de α-Al_2O_3 [3], esponja de acero inoxidable [4,5] y sobre monolito de cordierita.

Experimental

Los catalizadores fueron preparados utilizando la técnica de impregnación por inmersión (washcoating; [6]) en dos pasos: primero se depositó una capa de ZrO_2 utilizando para ello una suspensión coloidal comercial (Nyacol) y los metales activos fueron incorporados en un segundo paso utilizando una solución que contenía los metales en la misma proporción que en el catalizador en polvo. También se realizaron pruebas en ultrasonido con acetona para determinar la estabilidad mecánica de los catalizadores estructurados sintetizados. Para evaluar el desempeño catalítico de las diferentes estructuras se estudiaron la actividad para la combustión de hollín de los diferentes catalizadores en atmósfera de O_2 (diluido en He) y O_2 + NO (diluidos en He), donde el hollín fue depositado en los catalizadores estructurados a partir de suspensiones de hollín en n-hexano de diferente concentración.

Resultados y Discusión

Las especies detectadas por XRD, LRS e IR en los catalizadores estructurados fueron las correspondientes a los materiales de los que están constituidos los sustratos estructurados: cordierita ($Al_3Mg_2AlSi_5O_{18}$) para el monolito cerámico, α-Al_2O_3 para la esponja cerámica y en el caso de la esponja metálica, por tener un tratamiento térmico previo a 900°C durante 20 h, se observan las señales del acero inoxidable $Cr_{0,19}Fe_{0,7}Ni_{0,11}$ y de óxidos fomados durante este tratamiento: Cr_2O_3, $FeCr_2O_3$, $Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$. En el caso de la ZrO_2, se observó que cristalizaba tanto en su forma monoclínica como en su forma tetragonal, siendo mayoritaria la primera forma en la

esponja cerámica y la segunda en la esponja metálica. En el caso del catalizador depositado sobre el monolito cerámico no fue posible determinar qué fase de la ZrO_2 era mayoritaria. En los catalizadores estructurados cerámicos los metales activos se encotraban bajo la forma de $BaCO_3$, Co_3O_4 y KNO_3. Estos mismos compuetos se detectaron en el catalizador obtenido con la esponja metálica, encontrándose también $BaCrO_4$ y K_2CrO_4, producto de la interacción catalizador-sustrato.

La resistencia mecánica determinada por el método de ultrasonido indicó que la pérdida de peso para los cubrimientos sobre la esponja cerámica fue menor a 1,5 % y de 3% para los producidos sobre la esponja metálica, mientras que no se registró cambio en el peso luego este tratamiento para los cubrimientos sobre monolitos.

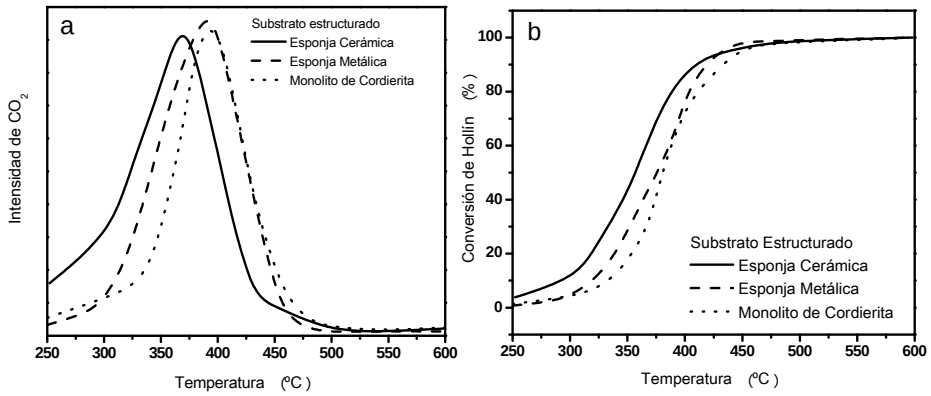


Figura 1: Desempeño de los diferentes catalizadores estructurados para la combustión de hollín diesel en atmósfera de 18% O_2 + 0,1% NO (diluido en He).

Todos los catalizadores estructurados presentaron velocidades de combustión máximas entre 370°C y 390°C en atmósfera de NO + O_2 (diluido en He), como se observa en la Figura 1-a. La Figura 1-b muestra las curvas de conversión de hollín de los catalizadores depositados sobre los distintos sustratos estructurados, observádose una remoción completa del hollín a 450°C. En atmósfera de O_2 (diluido en He) el rango fue de 450 a 470°C (no mostrado), lo cual es consistente con el mayor poder oxidante del NO_2 frente al O_2.

Conclusiones

Todos los catalizadores presentaron un buen desempeño en las condiciones de trabajo utilizadas, comparable al del catalizador en polvo y una óptima resistencia mecánica, esencial si se considera la posible aplicación tecnológica de este tipo de catalizadores. En los sustratos estructurados cerámicos no se detectó una interacción entre los metales activos y el sustrato, aunque sí se detectó esta interacción en la esponja metálica. No obstante, esto no se vio reflejado ni en el desempeño catalítico, ni en la estabilidad del mismo.

BIBLIOGRAFÍA

[1] D. Fino, V. Specchia, Powder Technology 180 (2008) 64-73.
[2] V.G. Milt, E.D. Banús, M.A. Ulla, E.E. Miró, Catal. Today, 133-135 (2008) 435-440.
[3] E.D. Banús, V.G. Milt, E.E. Miró, M.A. Ulla, Appl. Catal. A: General 362 (2009) 129-138.
[4] E.D. Banús, V.G. Milt, E.E. Miró, M.A. Ulla, Appl. Catal. A: General 379 (2010) 95-104.
[5] E.D. Banús, M.A. Ulla, E.E. Miró, V.G. Milt, Appl. Catal. A: General 393 (2011) 9-16.
[6] P. Avila, M. Montes, E. Miró, Chem. Eng. J. 109 (2005) 11-36.

ELIMINACIÓN DE NITRATOS CON CATALIZADORES Pd-Cu SOPORTADOS EN NANOFIBRAS DE CARBONO

C. Franch[1], A. E. Palomares[1], S. Armenise[2], E. García-Bordejé [2]

[1] *Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Avenida de los Naranjos s.n., 46022-Valencia (Spain), crisfran@itq.upv.es*
[2] *Instituto de Carboquimica (C.S.I.C.), Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, (Spain), jegarcia@icb.csic.es*

INTRODUCCIÓN

En los últimos años se ha producido un importante aumento en la concentración de nitratos en las aguas naturales, por contra los estándares de calidad del agua son cada vez más rigurosos. Es por ello, por lo que se genera la necesidad de desarrollar una nueva tecnología que sea eficiente y que no genere problemas medioambientales. Esta técnica debe ser capaz de convertir los nitratos en nitrógeno directamente con unos costes aceptables y sin generar nuevos residuos. Esto podría conseguirse con la reducción catalítica de nitratos en fase acuosa [1,2]. En esa técnica el nitrato se reduce utilizando hidrógeno o ácido fórmico sobre un catalizador que contiene un metal noble. Un factor clave que influye en la actividad y la selectividad del mismo es su composición, siendo los catalizadores más utilizados los basados en una combinación de un metal noble y un metal no noble soportados sobre óxidos como la alúmina. El principal inconveniente de este sistema es la formación de subproductos no deseados como el nitrito y el amonio. La formación de amonio se ha relacionado con problemas de transferencia de masa [1,3], por ello la selección del soporte catalítico es muy importante debido a que se ha demostrado que éste afecta a la actividad y la selectividad del catalizador. Los soportes estudiados en bibliografía son: sílice, alúmina, zirconia, titania, polímeros, carbón activo, hidrotalcitas y fibras de vidrio. En cambio, no existen trabajos relacionados con el uso de nanotubos o nanofibras de carbono en esta reacción.

En este trabajo se ha realizado un estudio de la influencia del uso de nanotubos de carbono como soportes de Pd y Cu en la reducción catalítica de nitratos en aguas.

EXPERIMENTAL

Los tests catalíticos se realizaron en un reactor discontinuo de tanque agitado de 1 litro al que se introdujeron 600 mL de agua conteniendo 100 mg/L de nitratos. La cantidad de catalizador utilizada fue de 2,8 gramos, burbujeando una mezcla de H_2 y CO_2 al agua de reacción con una relación 1:1 y un flujo de 250 mL/min. Cada cierto tiempo se tomaron muestras del agua y se midió la cantidad de nitratos, nitritos y amonio presentes en el agua de reacción.

Como soporte catalítico se han utilizado nanofibras de carbono crecidas sobre monolitos cerámicos como se indica en [4], obteniendo un 20% en peso de nanofibras. El Pd se ha depositado por impregnación húmeda en las cantidades estequiométricas sobre el peso de las CNF. Se han depositado dos porcentajes de Pd (5 y 2.5%). Después de calcinar y reducir el Pd a 200ºC, se ha depositado el Cu en una relación (Pd:Cu=0.5) por dos métodos. En uno por impregnación húmeda y otro por deposición reductiva en

atmósfera de H_2. La nomenclatura de los catalizadores es: A: 5%Pd:2,5%Cu (incipiente); B: 2,5%Pd:1,25%Cu (incipiente); C: 5%Pd:2,5%Cu (reductiva). Los porcentajes son en peso de metal sobre peso de nanofibras de carbono.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos al realizar las reacciones de eliminación catalítica de nitratos en agua utilizando los catalizadores anteriores se muestran en las figuras *1a* y *1b*. Al comparar la conversión obtenida utilizando los tres catalizadores se observa cómo el catalizador A es el más activo en la eliminación de nitratos, llegando al 100% de conversión a las 4 horas de reacción. Por otra parte, la conversión a nitratos obtenida al usar el catalizador B va aumentando paulatinamente durante las 3 primeras horas de reacción para después aumentar rápidamente hasta llegar al 80% de conversión a las 5 horas de reacción. La diferente actividad obtenida con el catalizador B puede atribuirse a que contiene la mitad de carga de metales que el catalizador A. Los peores resultados se obtienen al usar el catalizador C, con el que tan sólo se obtiene una conversión del 50% a las 5 horas de reacción. En este caso, pese a tener la misma cantidad de metales que el catalizador A, la diferente actividad obtenida con el catalizador C puede deberse a la diferente forma de preparación de ambos. En la deposición reductiva (catalizador C), el Cu se deposita sobre el Pd que después de calcinar forma una aleación reduciendo la superficie de Pd accesible. En cuanto a la selectividad a nitrógeno de los distintos catalizadores estudiados (figura *1b*), se puede observar que existe bastante diferencia entre los tres, aunque la comparación entre ellos no es evidente pues las conversiones obtenidas son distintas. El principal hecho destacable es el comportamiento del catalizador C en el que se observa que la máxima formación de amonio se produce en los primeros momentos de la reacción, para bajas conversiones, lo que no sucede con los otros catalizadores estudiados.

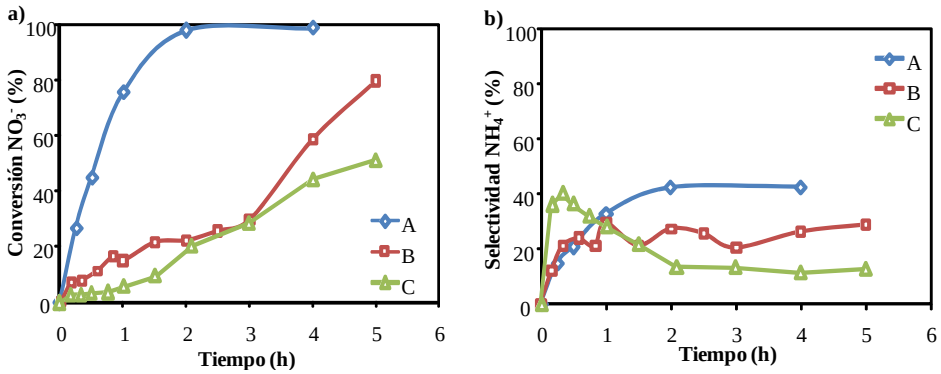


Figura 1. a) conversión a nitratos y, b) selectividad a amonio obtenidas con los catalizadores A, B y C en la hidrogenación de nitratos en agua.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación ha sido financiada por la Comunidad Europea (FP7/2007-2013-No. 226347).

BIBLIOGRAFÍA

[1] S. Horold, K. D. Vorlop, T. Tacke, M. Sell, Catal. Today, 17 (1993) 21.
[2] A. Pintar, M. Setinc,J. Levec, J. Catal., 174 (1998) 72.
[3] V. Holler, K. Radevik, I. Yuranov, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, M. Sheintuch, Appl. Catal., B, 32 (2001) 143.
[4] E. Garcia-Bordeje, I. Kvande, D. Chen, M. Ronning, Carbon, 45 (2007) 1828.

DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE FENOL MEDIANTE EL EMPLEO DE MEZCLAS Y COMPOSITES TiO_2/CARBÓN ACTIVO

J. Carbajo, P. García-Muñoz, A. Barrera, M. Faraldos, A. Bahamonde

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP-CSIC) C/ Marie Curie Nº2, 28049 Madrid
e-mail: jaimecarbajo@icp.csic.es

INTRODUCCIÓN

El nuevo enfoque de la gestión hídrica está obligando al desarrollo de tecnologías más eficientes para depurar aguas residuales industriales con contaminantes difícilmente biodegradables. La combinación de la adsorción física y la fotocatálisis heterogénea ha demostrado en la última década ser una interesante alternativa para el tratamiento de este tipo de efluentes. Algunos autores han señalado que el empleo de adsorbentes como el carbón activo (AC) junto al TiO_2 permite mejorar la eficiencia final del proceso fotocatalítico [1]. Por tanto el objetivo de este trabajo ha consistido en analizar las posibilidades de la fotocatálisis heterogénea con sistemas basados en TiO_2 y mezclas ó composites TiO_2/AC como una alternativa, sostenible y económica, para la fotodegradación catalítica con aire de compuestos fenólicos en aguas.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El catalizador de TiO_2 fue sintetizado mediante un método sol-gel controlando la hidrólisis con una disolución acuosa 0.01 M de KCl (pH 8.5), obteniendo un TiO_2 en el que se observó únicamente anatasa como fase cristalina. El carbón activo empleado fue suministrado por la casa comercial Norit (Row 0.8 Supra). Se estudiaron distintas proporciones de mezclas físicas de TiO_2 y AC para llegar a definir la relación óptima en la preparación del composite TiO_2-AC llevando la mezcla seleccionada a 80 ºC en agua destilada hasta evaporación total. Todos los fotocatalizadores han sido caracterizados mediante diversas técnicas físico-químicas (DRX, UV-Vis, SEM, BET…). Las medidas de fotoactividad en la degradación de 50 $mg.L^{-1}$ de fenol se llevaron a cabo en un fotoreactor tipo slurry semicontinuo rodeado por 10 lámparas fluorescentes. La reacción se siguió mediante el análisis de carbono orgánico total (TOC), cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y cromatografía iónica (IC).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En primer lugar se ha llevado a cabo un estudio de la influencia que la masa de AC adicionada ejerce en la fotodegradación de fenol con el fin de determinar la mezcla óptima de TiO_2/AC. La evolución de la conversión de TOC y fenol para todas las relaciones analizadas viene reflejada en la Figura 1. Un exceso de AC en la mezcla (TiO_2/AC: 500/250) provoca un "efecto pantalla" donde las partículas de TiO_2 no están perfectamente iluminadas, lo que reduce su eficiencia fotocatalítica. Sin embargo, en el resto de las relaciones, todas las partículas de TiO_2 están totalmente irradiadas, y la mejora obtenida en la conversión final respecto a la del TiO_2, parece estar relacionada con un efecto asociativo donde parte de la materia orgánica adsorbida en el AC es posteriormente oxidada por el TiO_2 durante el periodo de irradiación, actuando el carbón activo exclusivamente como un co-adsorbente.

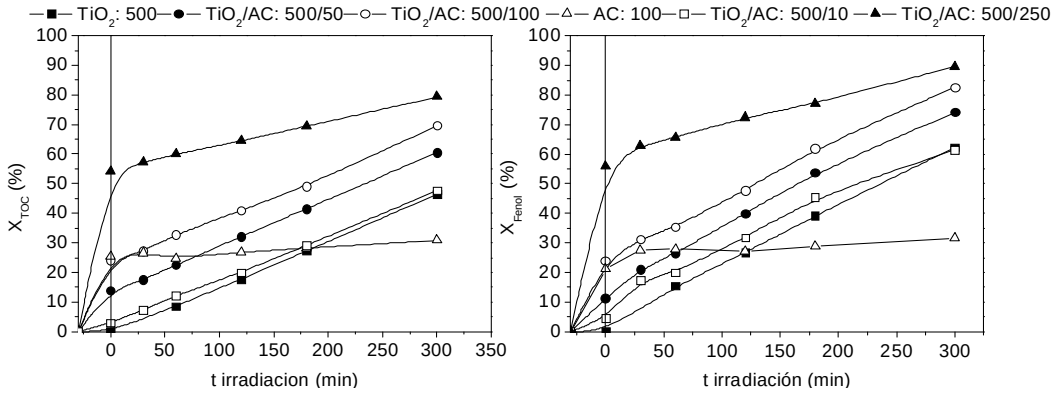


Figura 1. Evolución de la conversión de TOC y fenol para el TiO_2 (500mg), AC (100mg) y las distintas relaciones TiO_2/AC(mg/mg)

Teniendo en cuenta, además, los resultados de un estudio del análisis de la materia orgánica extraída con NaOH, se seleccionó como relación óptima TiO_2/AC: 500/100, al alcanzarse con esta mezcla el mayor grado de mineralización.

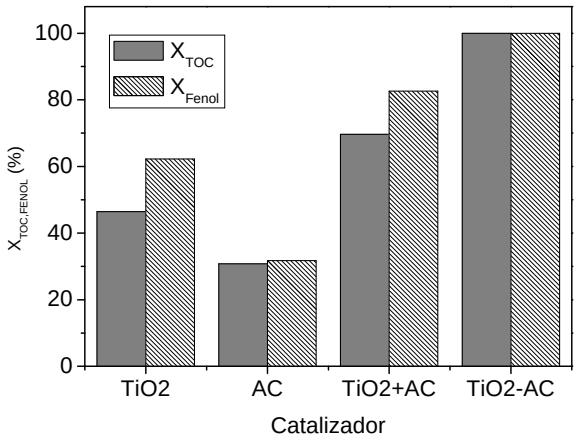


Figura 2. Conversión de TOC y Fenol a t= 5 h. de irradiación para el TiO_2 (500mg), el AC (100mg), la mezcla TiO_2+AC (500/100 mg) y el composite TiO_2-AC (500 mg)

A partir de esta relación se preparó el composite TiO_2-AC, que dio lugar a la mejor eficiencia fotocatalítica (Figura 2). Este hecho, apunta a la aparición de un efecto sinérgico entre ambos sólidos durante el periodo de iluminación, debido a una mayor interacción de la interfase TiO_2-AC, conseguida durante la preparación del composite. Este efecto sinérgico [2], se fundamenta en la transferencia de las moléculas orgánicas adsorbidas en el AC a la superficie del fotocatalizador (TiO_2), donde son oxidadas por las especies activas foto-generadas en la superficie del TiO_2, aumentado de este modo la eficiencia final del proceso foto-oxidativo.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece al MICINN el apoyo económico recibido por el proyecto CTM2010-14883 y la beca FPI de J. Carbajo; P. García-Muñoz agradece también al CSIC la beca JAE INTRO.

BIBLIOGRAFÍA

[1] N. Takeda, T. Torimoto, S. Sampath, S. Kuwabata, H. Yoneyama, *J. Phys. Chem. 99* (1995) 9986.

[2] J. Matos, J. Laine, J-M. Herrmann, D. Uzcategui, J.L. Brito, *Appl. Catal. B: Environmental* 70 (2007) 461-469.

CORRELACIÓN ENTRE CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA Y ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE DIFERENTES ELECTRODOS DE TiO_2

C. Pablos[1], J. Marugán[1], R. van Grieken[1], J. Palma[2], A. Riquelme[1], F. Vaquero[1]

[1] *Departamento de Tecnología Química y Ambiental, ESCET, Universidad Rey Juan Carlos, C/Tulipán s/n, 28933 Móstoles, Madrid*
[2] *IMDEA Energía, C/Tulipán s/n, 28933 Móstoles, Madrid*
Email de contacto: javier.marugan@urjc.es

INTRODUCCIÓN

La fotocatálisis heterogénea ha mostrado elevada eficacia en la degradación de muchos compuestos químicos presentes en agua [1]. Aunque presenta importantes ventajas como su capacidad para trabajar en condiciones de presión y temperatura ambiente sin necesidad de reactivos químicos, su baja eficiencia cuántica debido a la recombinación de los pares e^-/h^+ fotogenerados junto con la necesidad de separar las partículas de catalizador tras el tratamiento limitan en gran medida la aplicación de este proceso a gran escala. Ambos problemas pueden ser resueltos mediante la utilización de electrodos semiconductores inmovilizados en un soporte conductor. Estos procesos, denominados fotoelectrocatalíticos, se basan en la aplicación de un pequeño potencial eléctrico entre un ánodo, correspondiente al electrodo semiconductor de trabajo y un contraelectrodo que actúa como cátodo. Bajo irradiación con luz UVA, los huecos fotogenerados en el electrodo de trabajo migran hacia la interfaz semiconductor-electrolito, donde tiene lugar la oxidación del agua y la formación de radicales hidroxilo, mientras que los electrones, gracias al potencial aplicado, son conducidos por el soporte conductor del electrodo de trabajo hasta el cátodo, donde tiene lugar la reducción del oxígeno. Por tanto, la separación física de los portadores de carga fotogenerados mejora la eficiencia cuántica del proceso [2].

La eficiencia de los procesos fotoelectrocatalíticos depende principalmente del tipo de electrodo de trabajo utilizado así como de su preparación [3]. Por tanto, el objetivo de este trabajo es determinar una posible correlación entre la caracterización electroquímica de diferentes electrodos de TiO_2 con su actividad fotoelectrocatalítica para la oxidación de contaminantes modelo, así como evaluar posibles diferencias en función del tipo de compuesto químico a oxidar.

EXPERIMENTAL

Los experimentos se llevaron a cabo en una celda electroquímica agitada con un volumen de trabajo de 0,4 L. La iluminación se realizó desde la parte superior de la celda con 4 lámparas de luz negra Philips TL de 6 W cada una. Se utilizaron cuatro electrodos de trabajo de TiO_2 de 5x5 cm de superficie: un electrodo térmico de TiO_2/Ti preparado calcinando una lámina de Ti (Ti) y tres electrodos particulados preparados a partir de una suspensión de TiO_2 P25 Degussa inmovilizada sobre tres soportes conductores diferentes: una lámina de Ti (TiO_2/Ti) y vidrio conductor recubierto por óxido de indio-estaño (Indium Tin Oxide, ITO) de diferente resistencia (10 y 100 Ω sq^-

[1]) (TiO_2/ITO 10 y TiO_2/ITO 100, respectivamente). Como contraelectrodo se utilizó una malla de níquel situada encima del electrodo de trabajo, mientras que un electrodo Ag/AgCl actuó como electrodo de referencia. La caracterización electroquímica se realizó a través de ensayos de voltametría cíclica y medidas amperométricas durante los experimentos fotoelectrocatalíticos llevados a cabo aplicando un potencial eléctrico de 1 V a través de un potenciostato, utilizándose Na_2SO_4 0,1 M como electrolito.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 muestra la dependencia tanto de la fotocorriente registrada en el circuito externo como de la constante cinética de primer orden obtenida en la oxidación de metanol respecto de su concentración en disolución para los diferentes electrodos estudiados. Como se puede observar, el comportamiento del electrodo térmico apenas se ve afectado por el aumento en la concentración de metanol, mientras que en los electrodos particulados se observa un incremento de la fotocorriente con la concentración de metanol. Por otro lado, al comparar los datos de fotocorriente con la velocidad de la reacción de oxidación no se observa una correlación directa entre ambas variables, sobre todo en el caso de los electrodos con soporte conductor de ITO.

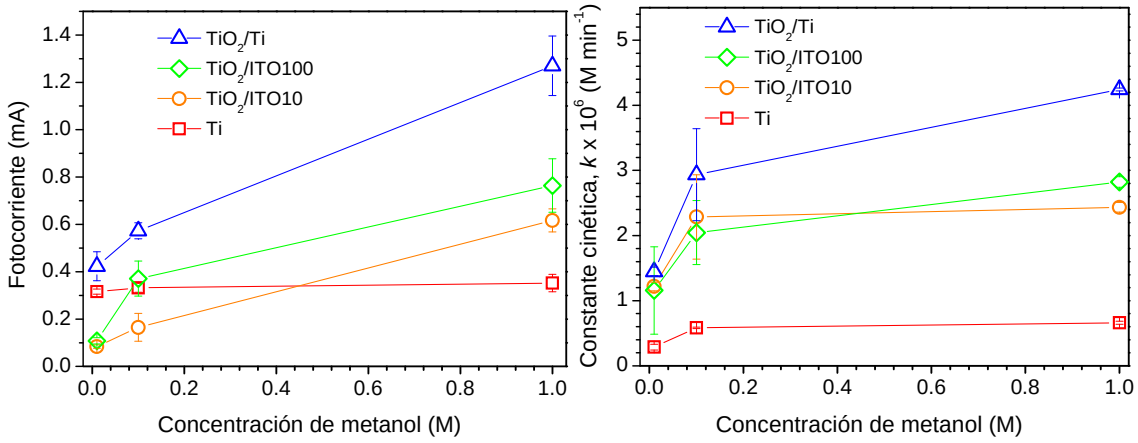


Figura 1. Fotocorriente (izquierda) y constante cinética de primer orden (derecha) de reacciones fotoelectrocatalíticas aplicando 1 V como potencial eléctrico en función de la concentración inicial de metanol para los cuatro electrodos de TiO_2 estudiados.

Por tanto, no se puede predecir el comportamiento en reacción de los electrodos de TiO_2 a partir exclusivamente de su caracterización fotoelectroquímica, pues la relación entre ambos parámetros depende del tipo de electrodo y contaminante.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo financiero al Ministerio de Educación y Ciencia a través del programa Consolider-Ingenio 2010 (CSD2006-00044 TRAGUA) y a la Comunidad Madrid a través del programa REMTAVARES (S2009/AMB-1588). Cristina Pablos agradece al Ministerio de Educación y Ciencia su beca FPU (AP2008-04567). Fernando Vaquero también agradece a la Sociedad Española de Catálisis (SECAT) por su beca "Introducción a la Investigación en Catálisis".

BIBLIOGRAFÍA

[1] S.Malato, P.Fernández, M.I.Maldonado, J.Blanco, W.Gernjak, *Catal. Today* 147 (2009) 1.
[2] K.Vinodgopal, U.Stafford, K.A.Gray, P.V.Kamat, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 6797.
[3] J.Marugán, P.Christensen, T.Egerton, H.Purnama, *Appl. Catal. B* 89 (2009) 273.

ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE SISTEMAS Bi-TiO_2 EN LA DEGRADACIÓN DE FENOL

S. Murcia[1], **J.A. Navío**[1], **M.C. Hidalgo** [1]

[1] *Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro Mixto CSIC-Universidad de Sevilla, Américo Vespucio s/n, 41092 Sevilla, España*
sebastian.murcia@icmse.csic.es

INTRODUCCIÓN

El TiO_2 es uno de los materiales fotocatalíticos por excelencia, usado en aplicaciones medioambientales de eliminación de compuestos contaminantes. Las limitaciones inherentes al uso del TiO_2 como fotocatalizador radican principalmente en que su rango de absorción está en la parte UVA del espectro electromagnético, lo que dificulta su aplicación en tecnologías que aprovechen la radiación solar, y en la alta tasa de recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados. El dopaje iónico ha sido propuesto como alternativa para mejorar el desempeño del TiO_2 y extender su absorción hacia el visible. En este sentido, los materiales que contienen cationes de Bi^{3+} (entre otros con configuración d^{10}) han mostrado respuestas importantes [1, 2].

En el presente trabajo, se describe el procedimiento del dopaje de TiO_2 con Bi^{3+} a través de una síntesis sol-gel hidrotermal, incorporando diferentes cantidades nominales de Bi (inferiores al 2% peso), y se aportan resultados de la caracterización y evaluación de la actividad de estos catalizadores en la degradación fotocatalítica de fenol en agua.

EXPERIMENTAL

Los materiales han sido preparados mediante síntesis sol-gel seguida de tratamiento hidrotermal. Se obtuvo un sol coloidal de TiO_2 a través de la hidrólisis de isopropóxido de titanio con H_2O a pH 2 (mediante ácido acético), en isopropanol, y un envejecimiento de una semana. A esta solución se agregó el volumen necesario de una mezcla de $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, isopropanol, H_2O y ácido acético. A continuación, se sometió a tratamiento hidrotermal a 140ºC durante 20 horas. Los precipitados centrifugados, lavados y secados, fueron posteriormente calcinados a diferentes temperaturas. Las cantidades en peso nominales de Bi^{3+} fueron 0.5, 1 y 2%. La caracterización de los materiales se hizo mediante XRD, medidas de superficie BET, XPS, SEM y espectrofotometría UV-Vis. La actividad fotocatalítica fue evaluada en la degradación de fenol bajo irradiación UV-visible. El seguimiento se hizo mediante HPLC y medidas finales de la concentración de carbono orgánico total (TOC).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La formación de la fase anatasa del TiO_2 se observó por XRD, sin que aparezcan picos asociados a Bi_2O_3 o rutilo, incluso a una temperatura de calcinación de 650ºC, debido a una posible estabilización de la estructura por la presencia de Bi^{3+}. Por XPS se comprobó que los estados de oxidación del Bi y Ti son +3 y +4, respectivamente, y que

las relaciones de Bi a TiO_2 en las muestras calcinadas a 600 y 650ºC presentan un enriquecimiento en la superficie, sugiriendo la formación de Bi_2O_3 no visto por XRD.

Los fotocatalizadores dopados presentaron un ligero desplazamiento en la absorbancia, hacia el rojo dependiendo del contenido nominal de Bi y de la temperatura de calcinación. Los valores calculados del *band-gap* están en el intervalo de los 3.0 - 3.1eV.

La incorporación de Bi^{3+} no produjo cambios en la morfología observada por SEM. Un 0.5% peso de Bi^{3+} conduce a un incremento en la superficie BET de los materiales calcinados a temperaturas superiores a 500ºC, en comparación con el TiO_2 sin dopar. Asimismo, se produce una mejora en la actividad fotocatalítica, superando las del TiO_2 intrínseco y las de los materiales preparados con porcentajes más altos. Los tratamientos de calcinación a 500 y 600ºC producen los mejores fotocatalizadores, como se puede observar en las curvas de conversión (Figura 1). Al final de los ensayos, los valores de TOC pusieron de manifiesto un grado de mineralización cercano al 100%.

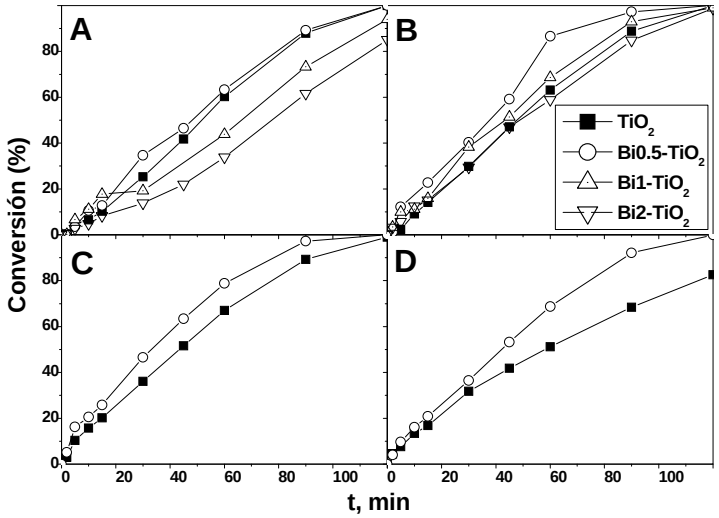


Figura 1. Variación de la conversión con diferentes contenidos de Bi^{3+} y calcinados a: A) 300ºC, B) 500ºC, C) 600ºC y D) 650ºC.

Por otra parte, la comparación con el TiO_2 comercial Degussa P25, mostró que el TiO_2 dopado con 0.5% peso de Bi^{3+} y calcinado a 600ºC, es más fotoactivo, aun teniendo valores de superficie específica próximos.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la Junta de Andalucía la financiación anual al grupo (grupo P.A.I.D.I. FQM181). S. Murcia López agradece al CSIC la concesión de una beca JAE.

BIBLIOGRAFÍA

[1] J.H. Xin, S.M. Zhang, G.D. Qi, X.C. Zheng, W.P. Huang, S.H. Wu, *React. Kinet. Catal. Lett.* 86 (2005) 291.
[2] H.S. Zuo, J. Sun, K.J. Deng, R. Su, F.Y. Wei, D.Y. Wang, *Chem. Eng. Technol.* 30 (2007) 577.

FOTOACTIVIDAD DE CATALIZADORES Pt/TiO_2 SINTETIZADOS POR FOTODEPOSICIÓN. EFECTO DE LOS PARÁMETROS DE SÍNTESIS

J.J. Murcia[1], **J.A. Navío**[1], **M.C Hidalgo** [1]

[1] *Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMS), CSIC - Universidad de Sevilla, Américo Vespucio 49, 41092 Sevilla (Spain)*
Email de contacto: juliejmm@cartuja.csic.es.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, diferentes investigaciones han venido demostrando la efectividad del TiO_2 en procesos fotocatalíticos aplicados a la solución de problemas ambientales [1]. Sin embargo, unas de las limitaciones más importantes del TiO_2 es la alta recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados, lo que limita su eficiencia en reacciones fotocatalíticas [2,3]. Una de las estrategias más utilizadas para disminuir estos procesos de recombinación es la deposición de especies aceptoras de electrones sobre la superficie del TiO_2. Por lo general, se depositan iones metálicos que actúan como colectores de electrones e inhiben la recombinación, incrementando así el rendimiento de las fotoreacciones en la superficie [2-4], siendo uno de los metales más utilizados para este fin el platino [5]. Las propiedades del óxido de titanio platinizado dependen enormemente de las condiciones utilizadas en su síntesis [4] y en el presente trabajo se han estudiado algunas de las variables del método de fotodeposición que mayor influencia han mostrado en la fotoactividad del óxido final, como son intensidad de iluminación y tiempo de deposición.

EXPERIMENTAL

El TiO_2 de partida fue sintetizado por hidrólisis del tetraisopropoxido de titanio en isopropanol. El TiO_2 obtenido se sometió a un proceso de sulfatación con H_2SO_4 1M, con posterior calcinación a 650ºC por 2 h. La fotodeposición de Pt se realizó por iluminación de suspensiones de TiO_2 en agua destilada e isopropanol con la cantidad adecuada de $HPtCl_6$ para obtener 0.5% de Pt respecto del peso total de TiO_2. Para la iluminación (tiempos variables desde 15 a 240min), se usó una lámpara ultravioleta Osram Ultra-Vitalux (300W), utilizando intensidades de 140 y 60 W/m^2. Finalmente el sólido se recuperó por filtración y se secó a 110°C durante 12h. Los catalizadores Pt/TiO_2 se sometieron a una amplia caracterización estructural, morfológica y superficial por diferentes técnicas. La fotoactividad se evaluó siguiendo la reacción de fotooxidación del fenol.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los análisis de las muestras por DRX mostraron anatasa como única fase presente en todos los catalizadores Pt/TiO_2, no observándose en ningún caso picos característicos de Pt, debido principalmente al bajo contenido y alta dispersión del metal. Los resultados obtenidos por FRX indican que el contenido de platino aumenta con el tiempo de iluminación de 15 a 120min. El estudio por XPS mostró que el Pt en todas las muestras se encuentra en estado de oxidación Pt^0 y adicionalmente Pt^{2+}. El

tamaño, la morfología y la distribución de las partículas de platino se evaluaron por microscopía TEM y SEM. A partir de las imágenes obtenidas, se observó que el tamaño de las partículas de Pt se incrementa con el tiempo de iluminación en todos los catalizadores analizados. Se encontró también que en los catalizadores sintetizados a 140 W/m^2, existe una mayor agregación de las partículas de Pt y que el tamaño de partícula disminuye significativamente en los catalizadores sintetizados con una intensidad de luz más baja. La Figura 1 corresponde a imágenes SEM y TEM de la serie de catalizadores obtenidos a 60 W/m^2. Para esta serie de catalizadores se encontró un tamaño promedio de partícula de Pt de >5 nm.

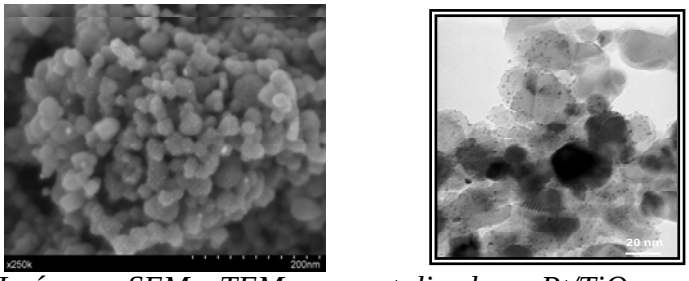


Figura 1. Imágenes SEM y TEM para catalizadores Pt/TiO$_2$, con un 0,5% de metal, obtenidos por fotodeposición a 60 W/m^2 con tiempo de iluminación 15 minutos.

Las Figura 2 muestra los resultados de la fotodegradación de fenol sobre catalizadores Pt/TiO$_2$ preparados con diferente intensidad de luz y distintos tiempos de deposición. Se observa que la modificación del TiO$_2$ con platino permite incrementar significativamente la actividad catalítica de este óxido. Los catalizadores sintetizados con baja intensidad de luz, permiten obtener los mejores resultados en velocidad de degradación de fenol. Este comportamiento puede atribuirse al menor tamaño de partícula y a la distribución homogénea del metal estos catalizadores.

Este estudio permite comprobar la importancia de controlar los parámetros de síntesis durante la fotodeposición de metal sobre TiO$_2$ para la obtención de catalizadores con propiedades finales optimizadas.

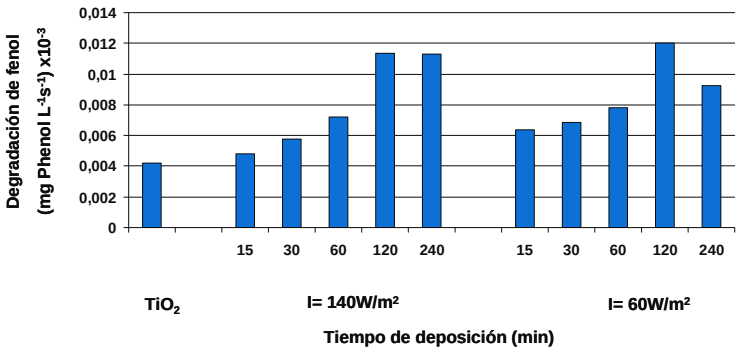


Figura 2. Fotoactividad de catalizadores Pt/TiO$_2$ 0,5% Pt, I=60 W/m^2.

BIBLIOGRAFÍA

[1] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, J. Photochem. Photobiol. C. 1(2000) 1.
[2] S.C. Chan and M.A. Barteau. Langmuir 21 (2005) 5588.
[3] V. Iliev, D. Tomova, L. Bilyarska, A. Eliyas. Appl. Catal. B: Environ. 63 (2006) 266.
[4] M.C. Hidalgo, M. Maicu, J.A. Navio,G. Colon, Catal. Today 129 (2007) 43.
[5] I. Izumi, F.-R.F. Fan, A.J. Bard, J. Phys. Chem. 85 (1981) 218.

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO FOTOCATALÍTICO DE NANOPARTÍCULAS DE TIO_2 DOPADAS CON NEODIMIO.

V. Gómez[1], S. Irusta, F. Balas y J. Santamaría

Instituto de Nanociencia de Aragón (INA), Edificio I+D, c/ Mariano Esquillor s/n, 50018 Zaragoza (Spain)

virgomez@unizar.es

Las nanopartículas de óxido de titanio son ampliamente utilizadas en aplicaciones comerciales como pigmentos, cremas solares, pinturas, pasta de dientes, etc Además, este material tiene gran interés debido a sus propiedades fotocatalíticas, especialmente en aplicaciones relacionadas con la eliminación de contaminantes en agua o aire [1]. Una de las estrategias para mejorar la eficiencia catalítica de este material es doparlo [2]. En el presente trabajo se ha desarrollado un método de síntesis de nanopartículas de óxido de titanio dopadas con neodimio, cristalinas, de fase anatasa, formas homogéneas, gran área superficial y tamaños en torno a los 15 nm.

El proceso de síntesis desarrollado combina una reacción sol-gel seguida de un tratamiento por microondas que permite la preparación de nanopartículas con distintas proporciones atómicas de neodimio/titanio: 0.5, 1, y 3.%. Con el objetivo de estudiar las propiedades fotocatalíticas de los productos sintetizados se llevaron a cabo una serie de experimentos de degradación de rodamina B (RhB) en medio acuoso bajo radiación ultravioleta (365 nm) a temperatura ambiente. Para ello se preparó una disolución de RhB en agua destilada (125 ppm) en la que se dispersaron 10 mgr de nanopartículas. Se siguió la evolución de la degradación de RhB en UV-VIS midiendo la absorbancia cada 20 minutos.

Las nanopartículas sintetizadas fueron caracterizadas mediante distintas técnicas: XRD, TEM, SEM, EDX, adsorción de nitrógeno, UV-VIS y DLS. Los difractogramas de rayos X corresponden a fase cristalina anatasa y tamaños de grano cristalino entre los 6,4 y los 5,5 nm. Por otro lado, en la Figura 1 se muestra una imagen de TEM en la que se puede observar la morfología y tamaños de las partículas que están en el rango de 7 a 25 nm. La presencia de neodimio en las muestras fue confirmada mediante EDX y las concentraciones determinadas coinciden con las teóricas. El área superficial de las nanopartículas de Nd-TiO_2 se determinó mediante adsorción de nitrógeno obteniéndose un S_{BET} de 263 m^2/g. La figura 2 compara los resultados de la degradación de la RhB en los distintos sólidos preparados Si bien todos los materiales dopados presentaron mejor comportamiento que el TiO_2, las nanopartículas conteniendo 0.5% de neodimio presentaron la mayor actividad fotocatalítica.

Como conclusión se sintetizaron nanopartículas de dióxido de titanio dopadas con neodimio de tamaños menores a 25 nm con alta superficie específica y que presentan mayor actividad fotocatalítica para la degradación de RhB que el material no dopado.

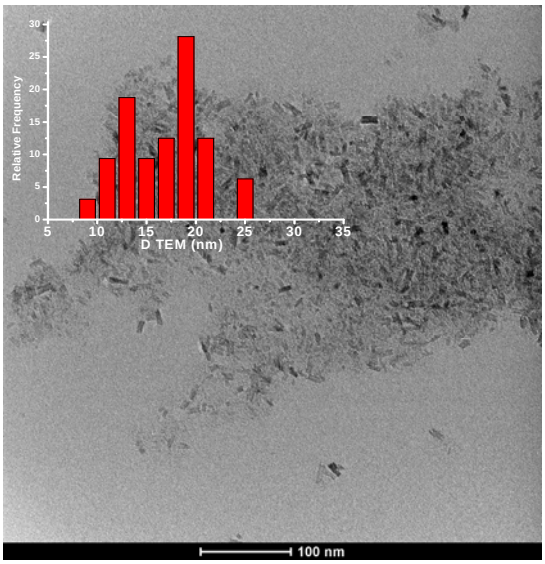


Figura 1. Imagen de microscopia electrónica de transmisión de nanopartículas de TiO_2 con una proporción atómcia de 3% neodimio/titanio. Se muestra también la distribución de tamaños medidos a partir de la imagen con Imaq Vision Builder..

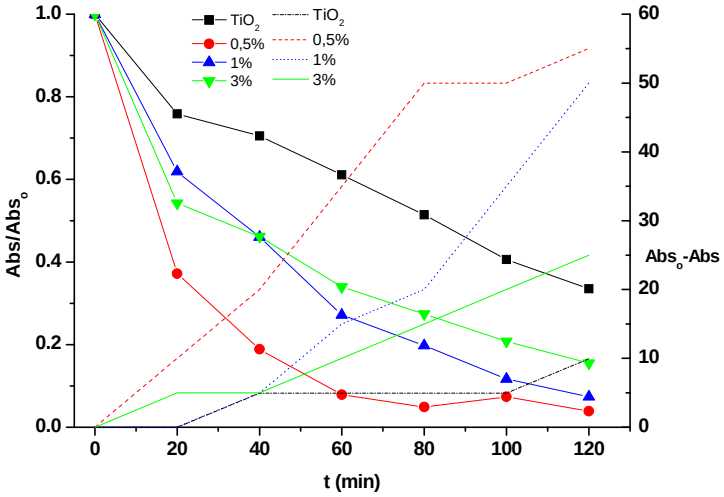


Figura 2. Representación de Abs/Abs_o frente a tiempo de irradiación para la rodamina B, siendo Abs/Abs_o el cociente entre la absorción y la absorción inicial del máximo en el espectro UV-VIS. También se representa el desplazamiento del pico de absorción.

BIBLIOGRAFÍA

[1] Xiangxin Yang, Chundi Cao, Larry Erickson, Keith Hohn, Ronaldo Maghirang, Kenneth Klabunde, *Applied Catalysis B: Environmental* 91 657–662 (2009)

[2] Xia Yang, Leilei Xu, Xiaodan Yu, Yihang Guo, *Catalysis Communications* 9 1224–1229 (2008)

CATALIZADORES MnO_x-CeO_2/C PARA LA COMBUSTIÓN TOTAL DE TOLUENO. EFECTO DE LA ADICIÓN DE PLATINO

Z. Abdelouahab-Reddam[1,2], J.C. Serrano-Ruiz[1*], R. El Mail[2], A. Sepúlveda-Escribano[1], F. Rodríguez-Reinoso[1]

[1]*Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Apartado 99 E-03080*

[2]*Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Abdelmalek Essaâdi, BP. 2121 Tétouan, Maroc*

e-mail: jcserrano@ua.es

INTRODUCCIÓN

Los compuestos orgánicos volátiles forman un grupo importante de contaminantes atmosféricos. Estos contaminantes, precursores de la formación de ozono troposférico, tienen consecuencias negativas sobre la salud humana, afectan a animales y a plantas y, además, contribuyen al calentamiento del planeta [1]. Entre los métodos más efectivos para su eliminación destaca la combustión catalítica [2]. En este trabajo se han estudiado catalizadores basados en óxidos de cerio y de manganeso, así como combinaciones de ambos, tanto másicos como soportados sobre carbón activado. También, se ha estudiado el efecto de la adición de un metal noble (Pt) a estos sistemas. Estos catalizadores se ensayaron en la combustión de tolueno en ausencia y presencia de vapor de agua.

EXPERIMENTAL

Los catalizadores MnO_x-CeO_2/C se prepararon mediante impregnación de un carbón comercial (Nuchar RGC 30) con disoluciones de $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ y $Mn(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ en cantidades adecuadas para obtener una carga total de óxido del 10% en peso, variando la relación atómica de Mn y de Ce (Mn/Mn+Ce = 0 - 1). El platino se introdujo por impregnación de los diferentes materiales con una disolución de H_2PtCl_6 en acetona, para generar catalizadores con un contenido en Pt del 1% en peso. Los catalizadores se caracterizaron por adsorción de N_2, reducción a temperatura programada (RTP), difracción de rayos X (DRX), espectroscopía Raman y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Para los ensayos catalíticos de combustión se usaron 250 mg de catalizador previamente reducido 1 h a 200 ºC, y un caudal de 100 ml/min de aire con una concentración de tolueno de 1000 ppm. La actividad de los catalizadores se estudió en el intervalo de temperaturas comprendido entre 100 y 300 ºC.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestra el comportamiento catalítico en la oxidación de tolueno para algunos de los sistemas estudiados en este trabajo. Se puede observar que la introducción de óxido de cerio produjo un efecto beneficioso en el comportamiento catalítico de MnO_x/C. La existencia de una íntima interacción entre los dos óxidos podría proporcionar al sistema una elevada actividad redox, mejorando así su comportamiento catalítico [3]. Por otro lado, como era de esperar, la adición de platino incrementó notablemente la actividad catalítica. Así, mientras el catalizador Pt/CeO_2/C alcanzó una conversión total de tolueno a 200 ºC, esta temperatura fue de 282 ºC para el CeO_2/C. En presencia de vapor de agua (humedades relativas de 40 y 80 %), los catalizadores soportados sobre carbón activado mostraron una excelente actividad, favorecida por el carácter hidrófobo del carbón que previene la adsorción de agua en el soporte (Figura 2). Los únicos productos de la reacción fueron, en todos los casos, CO_2 y H_2O.

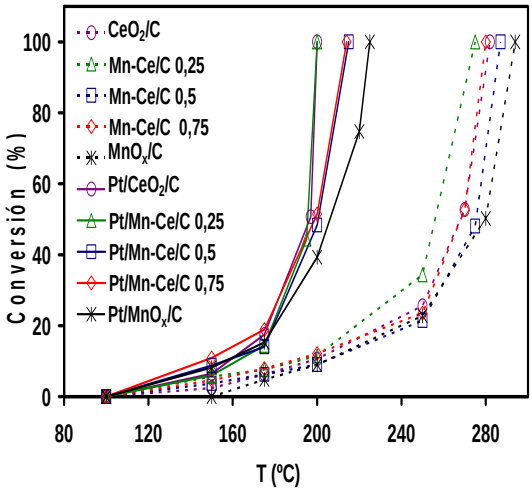


Figura 1. Conversión de tolueno en función de la temperatura.

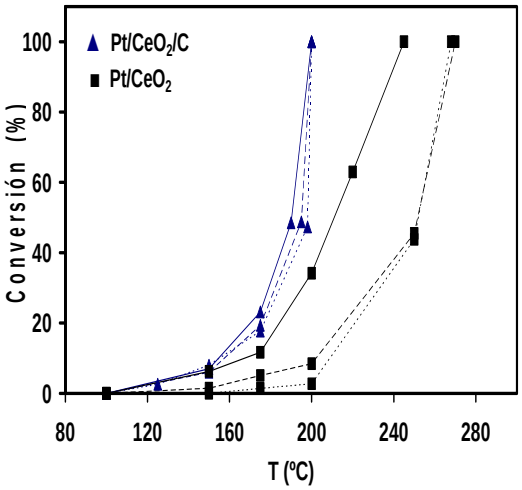


Figura 2. Conversión de tolueno en ausencia (—) y presencia de agua: HR=40%(- - -) y HR=80% (····).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la ayuda económica de la AECID (A/018831/08) y la Generalitat Valenciana (PROMETEO/2009/002 - FEDER).

BIBLIOGRAFÍA

[1] D. Yu, Y. Liu, *Catal. Commun*. 11 (2010) 788.

[2] C. Lahousse, A. Bernier, P. Grange, B. Delmon, P. Papaefthimiou, T. Ioannides, X.E. Verykios, *J. Catal*. 178 (1998) 214.

[3] X. Tang, J. Chen, X. Huang, Y. Xu, W. Shen, *Appl. Catal. B* 81 (2008) 115.

COMBUSTION DE ETANOL SOBRE CATALIZADORES Pt/MCM-41 DOPADO CON Ti

A. Silvestre-Albero, J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso

Laboratorio de Materiales Avanzados, Departamento de Química Inorgánica-Instituto Universitario de Materiales de Alicante, Universidad de Alicante, 03080 Alicante, España
ana.silvestre@ua.es

INTRODUCCIÓN

Los compuestos orgánicos volátiles, contaminantes ambientales, son emitidos en numerosas actividades industriales [1]. Uno de los procesos de eliminación de compuestos orgánicos volátiles es la combustión catalítica, por la que los COVs son oxidados completamente a CO_2 y agua. Esta comunicación presenta un estudio de la combustión de etanol sobre catalizadores de Pt depositado sobre sílice mesoporosa (MCM-41) dopada con Ti.

EXPERIMENTAL

SÍNTESIS MCM-41: Se disuelve CTABr (Bromuro de hexadecil trimetil amonio) en agua a 40ºC. Cuando la disolución es transparente se adiciona TEAOH (hidróxido de tretametil amonio) y TEOS (Tetraetil ortosilicato). Tras estar 24h en agitación a 40ºC, el gel se transfiere a un autoclave y se trata a 140º C durante 48h. El sólido se filtra, se lava con agua destilada y se seca para, posteriormente, calcinarlo a 550º C durante 6h [2].

SÍNTESIS TiMCM-41: El material TiMCM-41, con Ti^{+4} incorporado en la estructura, se preparó de forma similar a la MCM-41, sólo que añadiendo el precursor de Ti (TilPO,Isopropóxido de titanio) al gel de síntesis. Las cantidades de Ti incorporadas fueron el 5% y el 10% en peso. El sólido obtenido tras la filtración se calcinó a 550º C durante 6h.

SÍNTESIS TiO_2/MCM-41: Se disolvió isopropóxido de titanio en etanol a 25º C (para obtener un 10% en peso de Ti). A continuación,se adicionó el soporte (MCM-41) y la suspensión se agitó a temperatura ambiente hasta la evaporación del disolvente. El sólido obtenido se calcin´p a 550º C durante 6h.

Estos materiales se emplearon como soportes de Pt. Para ello, se impregnaron por humedad incipiente con una disolución acuosa de $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$. Los catalizadores fueron calcinados a 400ºC durante 2h, con una velocidad de calentamiento de 1º C/min. Posteriormente, estos catalizadores se emplearon en la reacción de combustión de etanol en aire a bajas concentraciones, previa reducción de los catalizadores. La masa de catalizador empleada fue 150 mg y el caudal de gas empleado fue de 300 ml/min de aire con una concentración de 250 ppmv de etanol.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X se demuestra que en las muestras preparadas con Ti incorporado en la estructura, todo el Ti está como Ti^{+4}.

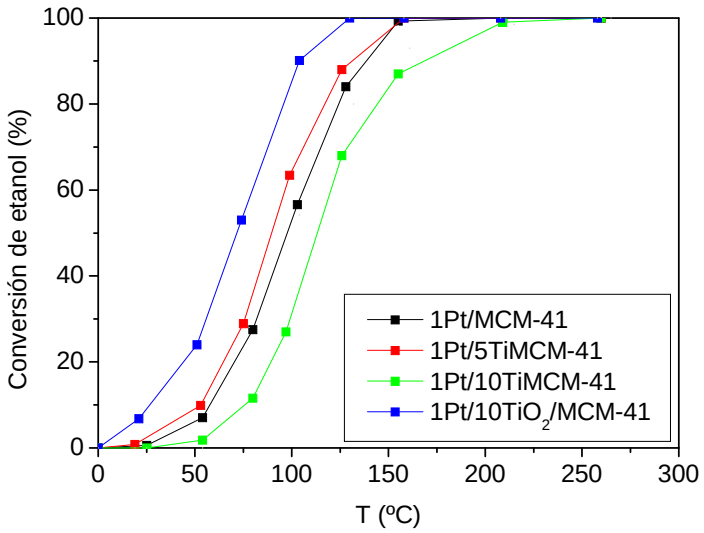


Figura 1. Conversión de etanol en función de la temperatura para los catalizadores preparados

Los resultados de oxidación de etanol muestran que el catalizador $1Pt/10TiO_2/MCM-41$ presenta la mejor actividad catalítica.

CONCLUSIONES

Este trabajo muestra el efecto promotor de la titania en la combustión de etanol por catalizadores de Pt soportado en materiales mesoporosos tipo MCM-41 dopados con Ti. La deposición de TiO_2 en la superficie de la MCM-41 incrementa la actividad catalítica.

AGRDECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Generalitat Valenciana la financiación de este trabajo (PROMETEO/2009/002 - FEDER).

BIBLIOGRAFÍA

[1] A. Silvestre-Albero, J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso. Microp. Mesop. Mater. 120 (2009) 62.
[2] A. Silvestre-Albero, E. O. Jardim, E. Bruijn, V. Meynen, P. Cool, A. Sepúlveda-Escribano, J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso. Langmuir 25 (2009) 939.
[3] J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso, Microp. Mesop. Mater. 113 (2008) 362.

CATALIZADORES BASADOS EN ÓXIDOS MIXTOS DE Ce-Mn PARA LA OXIDACIÓN DE ETILMETILCETONA

G. Picasso [1], **M.R. Sun Kou**[2], **J. Mejía**[1], **S. Rodríguez**[3], **Luis M. Gandía**[3], **G. Arzamendi**[3]

[1] *Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias, Av. Túpac Amaru 210, Rímac, Lima- Perú*
[2] *Pontificia Universidad Católica del Perú, Av. Universitaria 1801, San-Miguel, Lima-Perú*
[3] *Universidad Pública de Navarra, Departamento de Química Aplicada, Edificio Los Acebos, Campus de Arrosadía, 31006 Pamplona, España*

INTRODUCCIÓN

En este trabajo se han preparado diferentes catalizadores basados en óxidos mixtos con composición molar Ce/Mn de 0,5 a 2. Además, se muestra la influencia de la temperatura de calcinación y de la composición molar de la especie mixta en la estabilidad térmica, actividad y selectividad de los catalizadores en la combustión de etilmetilcetona (MEK).

EXPERIMENTAL

Para la síntesis de los catalizadores basados en óxidos mixtos de Ce-Mn se ha utilizado el método de coprecipitación que consiste en la adición a una velocidad de 0,5 ml/min del agente precipitante (Panreac, solución amoniacal 14-15 %) a la mezcla de las soluciones metálicas (preparadas a partir de precursores nitrato) con la concentración adecuada a la temperatura de 70 ºC. Durante esta etapa se controló el pH en 8,0 ± 0,2 hasta producir la precipitación total con un tiempo de envejecimiento de 2 horas. El sólido obtenido fue secado a 100 ºC por 24 horas y posteriormente, fue calcinado a dos temperaturas (350 ºC y 450 ºC), durante 3 h con una velocidad de calentamiento de 1ºC/min [1]. Las muestras fueron caracterizadas por las técnicas XRD, SEM y por adsorción de N_2 (superficie BET). Los ensayos catalíticos se realizaron con una concentración inicial de MEK de 2000 ppmV en aire sintético (Praxair, 99,999%) y con un caudal total (WHSV) de 80 h^{-1}.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los difractogramas XRD de los óxidos mixtos mostraron la presencia de la fase tipo fluorita; la temperatura de calcinación y la mayor relación Ce/Mn favorecieron la cristalinidad del material. La superficie BET del sistema mixto fue mayor que la correspondiente a los óxidos simples a las temperaturas de calcinación aplicadas en este trabajo. El análisis SEM de las muestras mixtas reveló que los tratamientos térmicos fueron adecuados para obtener una textura uniforme en ausencia de aglomeraciones. La actividad catalítica fue mayor en las muestras mixtas de Ce-Mn en comparación con los óxidos simples, el efecto fue más marcado para una relación equimolar del sistema mixto y al aumentar la temperatura de calcinación. Al aumentar la temperatura de calcinación el MnO_x disminuye su actividad, mientras que el CeO_2 y los óxidos mixtos de Ce-Mn la conservan íntegra, lo que resulta interesante desde el punto de vista de la estabilidad térmica. Los resultados se resumen en la tabla 1.

Tabla 1. Temperaturas de ignición en ºC ($T_{50\%}$) para los óxidos simples MnO_x y CeO_2 y las muestras mixtas de Ce/Mn

Muestra	$^{*}T_{50\%}$	$^{**}T_{50\%}$
MnO_x	229	247
Ce/Mn=0,5	224	229
Ce/Mn= 1	214	222
Ce/Mn= 2	221	224
CeO_2	246	244

(*) Muestras calcinadas a 350°C. (**) Muestras calcinadas a 450°C.

Respecto a la selectividad en la combustión de MEK, a 100 % de conversión todos los catalizadores han producido solo CO_2. A menores conversiones, se formaron diferentes productos de oxidación parcial: acetaldehído, metil-vinil cetona y dicetona. Con el CeO_2 puro se logró un rendimiento a acetaldehído del 17% (figura 1), un resultado similar se obtuvo en un trabajo previo para CeO_2 puro preparado por el método "Cadus" [2]. El rendimiento a metil-vinil-cetona para los óxidos de CeO_2 y MnO_x calcinados a 450ºC fue entre el 0,8 y 1%, y se redujo hasta 0,5% en el caso de los óxidos mixtos Ce-Mn. El rendimiento a dicetona para todos los catalizadores fue menor al 5%.

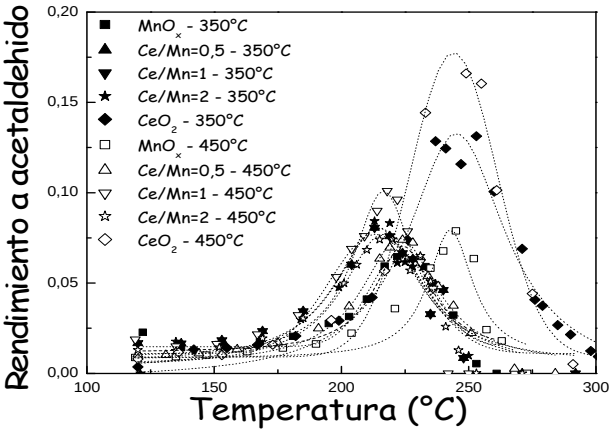


Figura 1. Rendimiento a acetaldehído para las muestras Ce/Mn con diferente composición molar y temperaturas de calcinación de 350 ºC y 450 ºC (durante 3 h)

CONCLUSIONES

Se han preparado diferentes catalizadores basados en Ce-Mn para la combustión de MEK. En general, los óxidos mixtos presentaron actividades más altas que los óxidos simples, revelando el efecto sinérgico favorable de la interacción Ce-Mn, mostrando además buena estabilidad térmica al aumento de la temperatura de calcinación de 350 ºC a 450 ºC. En general, a conversiones menores al 100%, todos los catalizadores mostraron un rendimiento a acetaldehído mayor respecto a metil-vinil cetona y dicetona.

BIBLIOGRAFIA

[1] B. Kolk B., A. Albers A., I. R. Leith, M. G. Howden, *Appl. Catal. A: General* 37, 57 (1988).
[2] G. Picasso, M.R. Sun Kou, J.Mejía, S.Rodriguez, L.Gandía. G.Arzamendi, XXII CICAT 2010, Congreso Iberoamericano de Catálisis, realizado en Cón-Cón (Chile).

REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA DE NO CON CH_4 EN MONOLITOS DE PdInZEOLITA.

H. Decolatti [1*], F. Lónyi [2], R. M. Mihályi [2], J. Valyon [2], A. Boix [1], L. Gutierrez [1].

[1] Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (FIQ,UNL-CONICET), Santiago del Estero 2829, 3000 Santa Fe, Argentina.
[2]Instituto de Ciencia de Superficies y Catálisis, Centro de Investigaciones Químicas, Academia de Ciencias de Hungría, Pusztaszeriút 59-67, 1025 Budapest, Hungría.
** herdeco@fiq.unl.edu.ar.*

INTRODUCCIÓN

La reducción catalítica selectiva de NO_x con metano es un método prometedor para reducir las emisiones de NO_x. Varios estudios demuestran que las In-zeolitas son catalizadores activos y selectivos, donde la especie InO^+ es el centro activo [1,2]. Por otra parte, las Pd-zeolitas también han sido reportadas como catalizadores activos para la reacción mencionada pero se desactivan debido a la aglomeración de cationes de Pd en partículas de PdO fuera de la estructura de la zeolita.

Recientemente, hemos logrado una mejora significativa en la actividad catalítica con catalizadores PdInHM [3]. Para evitar los problemas de caída de presión y mejorar la transferencia de energía y de masa, los polvos son normalmente incorporados mediante washcoating a soportes monolíticos. En este trabajo, catalizadores monolíticos PdInZeolita fueron preparados por washcoating y los polvos frescos y usados se caracterizaron por XPS para establecer una relación con la actividad catalítica de los sólidos.

EXPERIMENTAL

Las muestras In-Hzeolita se prepararon por intercambio iónico reductivo en estado sólido. H-mordenita (HM, Süd-Chemie AG; Si/Al = 6.7) y H-ZSM5 (nuestro producto sintético; Si/Al = 33,0) se mezclaron con In_2O_3 mediante molienda. Las mezclas In_2O_3/H-zeolita obtenidas fueron tratadas en flujo de H_2 a 500 ºC durante 1 h, enfriadas hasta temperatura ambiente en flujo de He y finalmente oxidadas en flujo de O_2 a 400 ºC. La relación Al/In de los catalizadores zeolíticos obtenidos fue 3. Impregnando las muestras InH-zeolita con solución de $Pd(NH_3)_4(NO_3)_2$ y calentando las muestras impregnadas en flujo de O_2 a 350 ºC durante 4 h se obtuvieron los catalizadores PdInHM y PdInHZSM5 que contienen 0,5% en peso de Pd. El washcoating fue realizado sobre un soporte de cordierita mediante la impregnación en una suspensión de los catalizadores en polvo en agua desionizada, para lograr la carga esperada (aproximadamente un 20% en base seca). Después de cada inmersión, para eliminar el exceso de líquido y lograr una película homogénea en las paredes, los monolitos fueron soplados con N_2. Finalmente se secaron y trataron en He a 400 ºC 2 h. Los estudios de XPS se realizaron en un sistema multitécnica equipado con una fuente dual de rayos X de Mg/Al y un analizador hemisférico en modo de transmisión fijo. Se adquirieron los espectros en las regiones In3d, Pd3d, O1s, C1s, Si2p, Si2s y Al2p. El pico de Si2p a 102.7 eV se tomó como referencia interna. La separación de In3d5/2 e

In3d3/2 para el procesamiento de señales se consideró de 7,6 eV. El procesamiento de datos se realizó con el software Casa XPS.

RESULTADOS Y DISCUSION

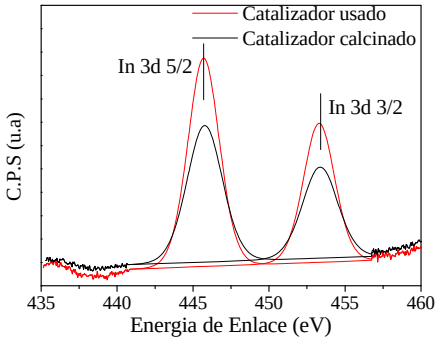


Figura 1: Región de In3d de PdInHM

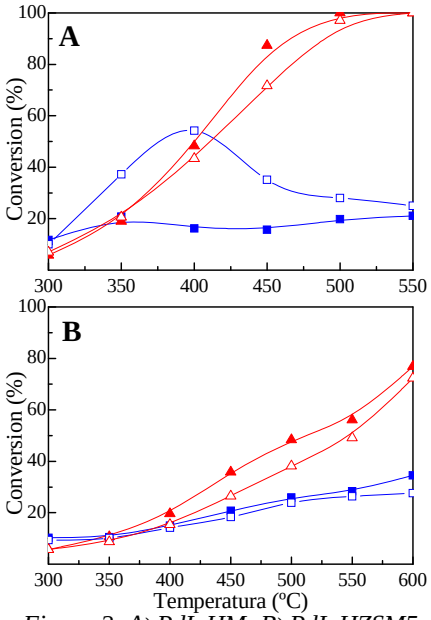


Figura 2: A) PdInHM; B) PdInHZSM5

Conv NO a N_2 ; Conv CH_4

Símbolos llenos: 1er evaluacion

Símbolos vacios: 2da evaluacion

Mediante XPS se analizaron los niveles electrónicos In3d, Pd3d y los correspondientes a la estructura de la zeolita. En los sólidos calcinados en aire a 400 ºC el valor de energía de enlace (E.E) para In3d5/2 fue de 445.5 eV y corresponde a InO^+ en posiciones de intercambio. Dicha especie es reconocida como activa y selectiva para la RCS de NO. Luego de usado en reacción, PdInHZSM5 mostró un corrimiento de 1 eV a menores energías de enlace mientras que PdInHM no sufrió variación en el valor de E.E (Figura 1). El valor correspondiente para Pd3d se asignó a especies PdO. Un incremento de la relación In/Si en la superficie de los catalizadores usados sugiere una migración del indio desde los canales de la zeolita hacia la superficie.

Respecto a los resultados catalíticos, el comportamiento de los monolitos fue consistente con lo observado en los polvos de origen. La actividad de PdInHM aumentó gradualmente por encima de 500 ºC. Este fenómeno de activación es permanente ya que en una segunda evaluación la actividad es mayor en el rango de temperatura evaluado (Figura 2.A). Esto indicaría que durante la reacción las especies presentes en el catalizador sufren ciertos cambios que llevan al aumento de la concentración de los sitios activos mientras que el monolito con PdInHZSM5 no mostró este comportamiento (Figura 2.B). Las conversiones de CH_4 son similares en todos los casos, lo que podría indicar que los sitios para la activación de NO_x son selectivamente afectados. Resulta importante remarcar la importancia de haber logrado que el comportamiento catalítico del monolito PdInHM sea muy similar al del polvo de origen, con una conversión de NO a N_2 del 60% a 400 ºC.

AGRADECIMIENTOS:

Los autores agradecemos el apoyo económico recibido de UNL, CONICET y ANPCyT. Del mismo modo, agradecemos especialmente al programa Hungría-Argentina NKTH-MINCYT que hizo posible este trabajo conjunto.

BIBLIOGRAFIA

[1] F. Requejo, J. Ramallo-López, E. Lede, E. Miró, L. Pierella, Catal. Today 54 (1999) 553.

[2] J. Ramallo-López, L. Gutierrez, A. Bibiloni, F. Requejo, E. Miró, Catal. Lett. 82 (2002) 131.

[3] F. Lónyi, H. Solt, J. Valyon, H. Decolatti, L. Gutierrez, E. Miró. Appl Cat B 100 (2010) 133.

PAPELES CERÁMICOS CON ZEOLITA NaY PARA LA ELIMINACIÓN DE COVs

J. P. Cecchini [1], R.M. Serra [1], C.M. Barrientos [1], M.A. Ulla [1], M.A. Zanuttini [2], V.G. Milt [1]

[1] *Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE, FIQ-UNL-CONICET), Santiago del Estero 2829, 3000 Santa Fe, Argentina.*
[2] *Instituto de Tecnología Celulósica, FIQ, UNL, Santiago del Estero 2654, Santa Fe, S3000AOJ, Argentina.*
jpcecchini@fiq.unl.edu.ar

INTRODUCCIÓN

La emisión de Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) genera varios problemas medioambientales que afectan al clima, al crecimiento y la descomposición de plantas y a la salud de los seres vivos. Existe un interés general en tratar de desarrollar tecnologías verdes y sustentables. El empleo de materiales fibrosos en la industria química que permita reducir la emisión de contaminantes se presenta como muy atractivo ya que estos materiales flexibles tienen la capacidad de adaptarse a diferentes geometrías, permitiendo una regulación de la permeabilidad, distribución de componentes activos, etc. En este contexto, el objetivo de este trabajo es la preparación de papeles con propiedades de adsorción y alta resistencia térmica, su caracterización y evaluación como adsorbentes de COVs usando tolueno como molécula representativa.

EXPERIMENTAL

Se dispersó zeolita NaY en una solución de NaCl y bajo agitacón suave se agregaron fibras cerámicas (mezcla de SiO_2 y Al_2O_3), celulosa (pulpa Kraft blanqueada de pino reciclada), solución de cloruro de polivinilamina (PVAm) y solución del polímero aniónico A-PAM. Con esta suspensión se formó una hoja según método estándar SCAN [1], la cual se secó y calcinó a 600°C. El papel así formado se denominó papel cerámico zeolítico (PCer Z) y del mismo modo se formó una hoja pero sin el agregado de zeolita, que se denominó papel cerámico (PCer). Las muestras fueron caracterizadas mediante ensayos de resistencia a la tracción, resistencia al flujo de aire, DRX, TGA, SEM y BET y se evaluaron sus capacidades de adsorción de tolueno.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El contenido de zeolita en PCer Z fue de 31 % p/p y se determinó considerando la siguiente ecuación: $S_{BET,\ PCer\ Z} = S_{BET,\ ZEOLITE} * X_{ZEOLITE} + S_{BET,\ PCer} * (1- X_{ZEOLITE})$, donde $S_{BET,\ PCer}$ corresponde al área específica superficial de las fibras cerámicas [2].

La capacidad de adsorción de los papeles se determinó mediante las curvas de quiebre obtenidas y las cantidades retenidas se determinaron mediante TPD (realizados hasta 550°C). En la Figura 1a se observan las curvas de quiebre de los papeles cerámicos y de la zeolita NaY en polvo y en la Fig. 1b se muestran los perfiles de TPD correspondientes. La cantidad adsorbida por PCer fue de 0,75 μmol/mg de muestra, que corresponde al tolueno fisisorbido ya que en los perfiles de desorción no se observan picos (Fig.1b). En la Fig. 1a se observa que la cantidad adsorbida por muestra fue

mayor para el polvo de NaY, pero en términos de contenido de zeolita, la adsorción para el PCer Z fue 6,09 μmol/mg frente a 5,63 μmol/mg de la zeolita en polvo.

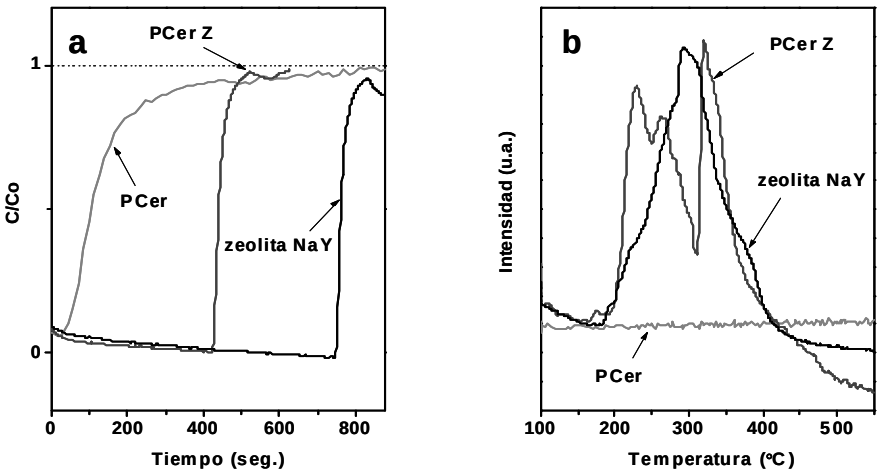


Figura 1. a) Adsorción de tolueno: Curvas de quiebre. b) Perfiles de desorción (TPD).

En la Figura 2 a y b se observan las micrografías SEM de PCer Z, donde se puede apreciar la matriz de fibras cerámicas formadas, las cuales tienen diferentes diámetros debido a que están constituidas de SiO_2 o Al_2O_3. Luego de la calcinación se puede ver una estructura abierta debido a la eliminación de celulosa, donde las partículas de zeolita aparecen ligadas a las fibras cerámicas y distribuidas en toda la matriz del papel. La mayor capacidad de adsorción de la zeolita en los papeles cerámicos podría relacionarse a una mayor accesibilidad del hidrocarburo hacia los sitios de adsorción.

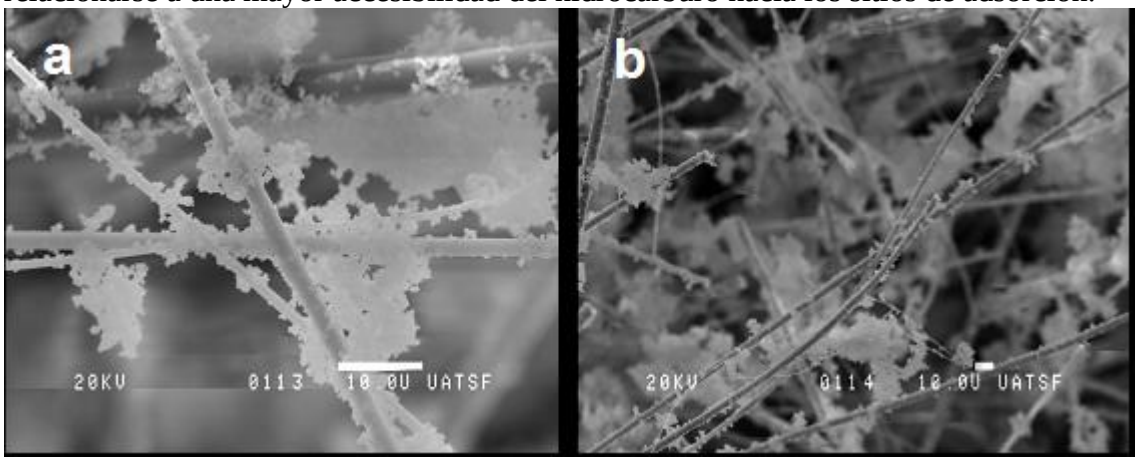


Figura 2. Zeolita NaY retenida sobre las fibras cerámicas en PCer Z (a y b).

CONCLUSIONES

Se lograron preparar papeles cerámicos mediante la incorporación de partículas de zeolita y fibras cerámicas, donde la zeolita se distribuyó uniformemente en toda la estructura del papel. Los papeles preparados resultaron buenos adsorbentes de tolueno, reteniendo el hidrocarburo hasta temperaturas próximas a los 420°C, lo cual los hace convenientes para aplicaciones como adsorbentes de COVs a altas temperaturas.

BIBLIOGRAFÍA

[1] SCAN standard methods SCAN-C 26:76 and SCAN-M 5:76.
[2] D. Vu, M. Marquez, G. Larsen. Micro. Mesop. Mater. 55 (2002) 93-101.

COMPARACIÓN ENTRE ÓXIDOS MIXTOS CERIA-ZIRCONIA Y PLATINO COMO CATALIZADORES DE LA COMBUSTIÓN DE CARBONILLA.

I. Atribak, F.E. López, A. Bueno, A. García

Grupo MCMA. Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Alicante. Carretera de San Vicente del Raspeig s/n. Alicante.

a.garcia@ua.es

INTRODUCCIÓN

La tecnología de filtros de partículas diésel (DPFs) se encuentra en estado de optimización y reducción de costes. Puesto que esta tecnología se ve dirigida cada vez más hacia una regeneración pasiva y segura de los filtros, están surgiendo nuevas formulaciones catalíticas que oxidan la carbonilla y promueven dicha regeneración [1]. Teniendo en cuenta que: i) los motores de nueva generación diésel producen cada vez menor cantidad de NOx y ii) el empleo de combustibles diésel de mejor calidad junto con las tendencias en modificaciones del proceso de combustión generarán cada vez partículas de carbonilla de menor tamaño y más difíciles de oxidar, una opción muy interesante sería desarrollar catalizadores capaces de acelerar la combustión de la carbonilla con O_2 en el modo de contacto débil (loose-contact) entre la carbonilla y el catalizador. De entre estos catalizadores, los óxidos mixtos podrían ser unos candidatos interesantes y podrían sustituir y mejorar la actividad del platino, metal que actualmente se utiliza como catalizador de oxidación. El objetivo del presente trabajo reside en identificar las condiciones de reacción en las cuales un óxido mixto ceria-zirconia puede sustituir eficientemente a un catalizador de platino para la combustión de carbonilla, estableciendo los paralelismos y diferencias en cuanto a la actuación catalítica de ambos.

EXPERIMENTAL

Se han llevado a cabo ensayos catalíticos empleando tres carbonillas de muy diferente reactividad: dos negros de carbón comerciales (Vulcan-XC 72R, de Cabot, y Printex-U, de Degussa) y una carbonilla real recogida de un motor diésel montado en un banco de pruebas (1900 cm^3; 2000 rpm). Recientemente se ha publicado una caracterización completa de los estos tres materiales [1]. Se estudiaron tres óxidos mixtos Ce-Zr como catalizadores. Se prepararon dos catalizadores de composición $Ce_{0,76}Zr_{0,24}O_2$ mediante: i) co-precipitación en medio básico (COP, S_{BET} = 67 m^2/g) y ii) microemulsión inversa (RME, S_{BET} = 128 m^2/g) y se seleccionó un catalizador comercial suministrado por Rhodia de composición similar ($Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$, S_{BET} = 113 m^2/g, RH) [2]. Por último, se preparó un catalizador de composición 1%Pt/γ-Al_2O_3 por impregnación en exceso de volumen de γ-Al_2O_3 (Alfa-Aesar, 88 m^2/g) con $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$.

Los ensayos catalíticos de combustión de carbonilla se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica, empleando una mezcla gaseosa (500 ml/min) con 500 ppm de NO_x/5% O_2 en N_2, y una mezcla de 20 mg carbonilla + 80 mg de

catalizador (en *contacto débil*), la cual se calentó de 25º a 750ºC (10ºC/min). Se realizaron ensayos de oxidación de NO a NO_2 con 80 mg de catalizador (sin carbonilla) en las mismas condiciones descritas. La composición de la corriente gaseosa se monitorizó mediante analizadores específicos de gases NDIR-UV para NO, NO_2, CO, CO_2 y O_2.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 representa los perfiles de conversión de carbonilla obtenidos en las reacciones catalizadas y no catalizada llevadas a cabo con la carbonilla más reactiva (carbonilla diésel real) y la Figura 2 representa los perfiles homólogos obtenidos utilizando la carbonilla menos reactiva (Vulcan XC-72R). Todos los óxidos mixtos ceria-zirconia estudiados son más activos que el catalizador de platino, y a medida que la carbonilla es menos reactiva, las diferencias en la actuación de los diferentes catalizadores ceria-zirconia se van haciendo más evidentes. Por el contrario, los experimentos de oxidación de NO (no mostrados) ponen de manifiesto que el Pt es mucho mas activo que los óxidos mixtos Ce-Zr para producir NO_2. Esto evidencia que el principal mecanismo de actuación de los óxidos mixtos Ce-Zr no se basa en la producción de NO_2, gas altamente oxidante que acelera considerablemente la combustión de la carbonilla en el caso del catalizador de Pt. Experimentos de combustión de carbonilla similares a los descritos pero realizados en ausencia de NOx (sólo con O_2) mostraron, para las reacciones realizadas con óxidos mixtos Ce-Zr, un paralelismo con los realizados con NOx+O_2.

Una explicación plausible para estos hechos experimentales es una sinergia en el mecanismo de actuación de ceria-zirconia para esta aplicación, produciendo NO_2 para iniciar y/o continuar el proceso de oxidación (combustión asistida por NO_2), mecanismo que tiene principal relevancia a baja temperatura, y una combustión asistida por "oxígeno activo" generado por el óxido mixto, que cobra importancia a partir de 400º-450ºC. Por el contrario, en el caso del catalizador de Pt el único mecanismo de oxidación de carbonilla viable es el basado en la producción de NO_2.

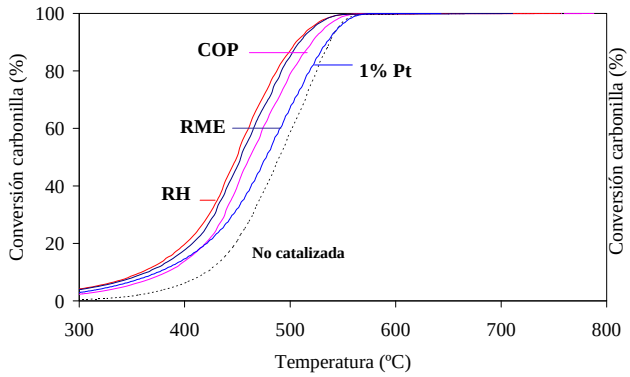


Figura 1. Perfiles de combustión de carbonilla (carbonilla diésel).

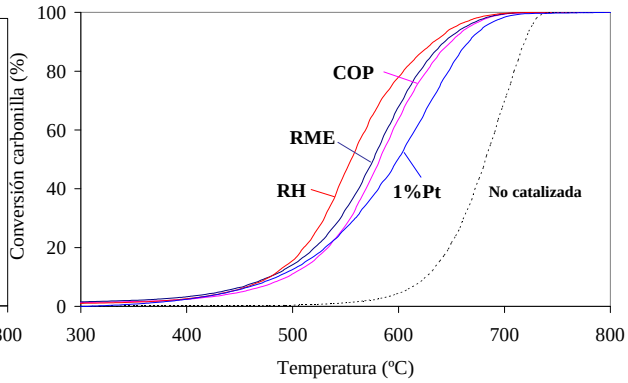


Figura 2. Perfiles de combustión de carbonilla (Vulcan XC-72R).

BIBLIOGRAFÍA

[1] I. Atribak, A. Bueno-López, A. García-García, *Comb. Flame* 157 (2010) 2086.

[2] I. Atribak, B. Azambre, A. Bueno-López, A. García-García, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 52 (2010) 2092.

ESPECIES NITRITO-NITRATO ADSORBIDAS SOBRE Pt–BaO/Al_2O_3 EN ATMÓSFERA OXIDANTE Y SU REDUCCIÓN EN CORRIENTE DE HIDRÓGENO

D. Divakar, B. Pereda-Ayo, J. R. González-Velasco*

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco/EHU, Apartado 644, 48080-Bilbao
** juanra.gonzalezvelasco@ehu.es*

INTRODUCCIÓN

En condiciones oxidantes, tales como las generadas en motores de combustión diesel (elevada relación aire/combustible), los catalizadores NSR se presentan como la tecnología más adecuada para la reducción de los óxidos de nitrógeno hacia nitrógeno. Estos catalizadores funcionan en condiciones cíclicas de alimentación de los gases. Durante el periodo pobre, en ambiente oxidante, los NO_x se almacenan sobre un óxido de metal alcalino (normalmente BaO). Durante un corto periodo se introduce un agente reductor que permite la liberación de los NO_x almacenados, siendo posteriormente reducidos a N_2 sobre centros metálicos (Pt), y quedando así el catalizador regenerado para el siguiente ciclo. La composición típica de un catalizador NSR es Pt–BaO/Al_2O_3. Aunque diferentes investigadores, p.e. [1–3] han propuesto en los últimos años distintos mecanismos para el almacenamiento y la reducción, el mecanismo de esta segunda etapa en la que el catalizador no ha quedado definitivamente establecida y aún permanece en debate. En este trabajo pretendemos clarificar la naturaleza de las especies adsorbidas en el periodo pobre y su influencia sobre la selectividad N_2/NH_3, mediante espectroscopía FTIR *in situ* y su relación con datos de actividad obtenidos en reactor monolítico.

EXPERIMENTAL

Se prepararon las siguientes cuatro muestras sólidas: i) Pt/Al_2O_3; ii) BaO/Al_2O_3; iii) Pt–BaO/Al_2O_3; y iv) Al_2O_3 (SA6173 de Saint Gobain). Los contenidos aproximados fueron de 1,2% Pt y 15% Ba (en peso). Durante el periodo pobre la composición de la corriente fue: 440 ppm NO, 7% O_2 y balance de N_2. Durante el periodo de reducción, el oxígeno fue sustituido por 4% H_2. El flujo volumétrico dentro de la celda de reacción del espectrómetro fue de 750 ml/min. Los experimentos se realizaron en un equipo FTIR Nicolet Protegé 460. Se registraron los correspondientes espectros tras 1, 3, 5, 10, 20 y 30 min de adsorción, tanto bajo condiciones oxidantes como reductoras, y a las temperaturas de 250 y 300 ºC. En el reactor de flujo se utilizó un monolito cilíndrico de 20×20 mm, con las siguientes composiciones de la mezcla alimentada: 380 ppm NO, 6% O_2 (150 s) and 380 ppm NO, 2,3% H_2 (20 s); y un flujo total de 3,365 l/min.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La comparación de las bandas FTIR sobre la superficie de los diferentes sólidos, permite establecer conclusiones acerca de las especies nitrito-nitrato en las que el NO se adsorbe durante la fase de almacenamiento. Tras 30 minutos de adsorción, en todos los

casos se observan diferencias importantes con la temperatura, pudiéndose diferenciar el comportamiento entre temperaturas de hasta 250 ºC y superiores. La Figura 1 muestra los espectros obtenidos para la composición más completa de un catalizador NSR, Pt–BaO/Al_2O_3 a las temperaturas de 250 y 300 ºC, y para distinta duración del periodo de adsorción. Cuando la adsorción se llevó a cabo a 250 ºC se formaba la especie nitrito (1220 cm^{-1}) inmediatamente tras la introducción de NO, mientras que la especie nitrato (1322 y 1314 cm^{-1}) no aparecía hasta tiempos más avanzados (>10 min). Además, la intensidad de los picos correspondientes a estas especies se incrementa proporcionalmente con el tiempo de contacto, lo que indica que no existe conversión de nitritos en nitratos o bien que la conversión nitrito-nitrato y la formación adicional de especies nitrito ocurren de forma simultánea y en la misma proporción. Es decir, que a temperaturas hasta 250 ºC la especie predominantemente adsorbida se corresponde con nitratos, incluso a tiempos tan prolongados como 30 min, mucho más largos que los utilizados en la aplicación real NSR.

Sin embargo, los resultados obtenidos a 300 ºC siguen un comportamiento diferente. Desde el principio de la adsorción la intensidad de las bandas asignadas a las especies nitrato fue superior a la de las especies nitrito. Además, puede observarse que la intensidad de especies nitrito disminuye con el tiempo de contacto, indicando una conversión de especies nitrito en nitrato. Esto fue confirmado al no producirse cambio en la concentración de NO_x a la salida en los experimentos realizados con el monolito en reactor de flujo.

También se obtuvieron espectros correspondientes a la exposición de las superficies en corriente reductora de H_2, simulando el periodo rico. La intensidad de todos los picos disminuía de forma casi inmediata, desapareciendo ambas especies de la superficie.

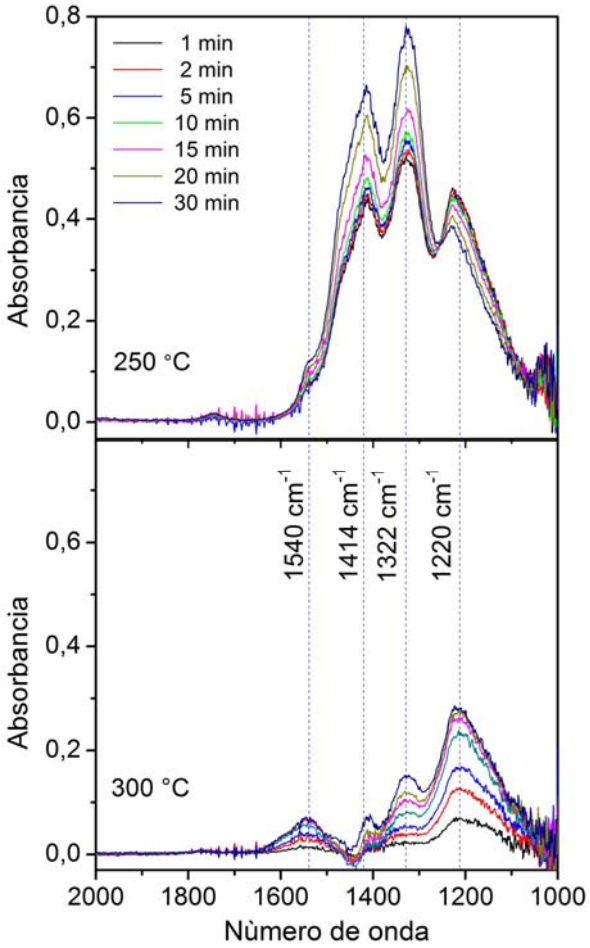


Figura 1. FTIR de adsorción de NO_x sobre Pt–BaO/Al_2O_3 con el tiempo, en atmósfera oxidante, a temperaturas de 250 y 300 ºC.

AGRADECIMIENTOS

Al MICINN (Proyecto CTQ2009-12517) y Gobierno Vasco (Proyecto GIC07/67-JT-450-07).

BIBLIOGRAFÍA

[1] W.S. Epling, L.E. Campbell, A. Yezerets *et al.*, *Catal. Rev.* 46 (2004) 163.
[2] R.D. Clayton, M.P. Harold, V. Balakotaiah, *AIChE J.* 55 (2009) 687.
[3] I. Nova, L. Lietti, P. Forzatti, *Catal. Today* 136 (2008) 156.

NANOFIBROUS Pt-Ba LEAN NO_X CATALYST WITH IMPROVED SULFUR RESISTANCE AND THERMAL DURABILITY

I.S. Pieta, M. García-Diéguez, M.C. Herrera, M.A. Larrubia, L.J. Alemany
Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Campus de Teatinos
Universidad de Málaga, E-29071, España. luijo@uma.es

INTRODUCTION

NOx storage/reduction catalysts (NSR or lean NOx trap-LNT) are being investigated and used to meet current and forthcoming Euro and EPA emission standards for lean-burn engines [1,2]. Many studies have been performed using NSR standard formulation; Pt:AE:Al_2O_3 ≈ 1:20:100 (AE – alkali or alkaline earth element); however, there is still a need to improve the catalyst's thermal durability and sulfur tolerance, which are primary drawbacks of the NSR catalysts, hindering commercial application [2,3]. Moreover, previous data indicate that the high temperatures required for desulfurization result in thermal degradation of NO_x traps [2]. On the other hand a new formulation that preserves trapping efficiencies at high temperatures would expand their applicability as well as maintain NO_x removal performance during desulfurization events [2]. In this study, the activity of a novel nanofibrous Pt–Ba/Al_2O_3 catalyst for NO_x removal at high temperature is reported. The aim of the present work is the development of a thermally stable NSR catalyst supported on γ-Al_2O_3 modified with additional components, which may also increase the sulfur tolerance of the material.

EXPERIMENTAL

Synthesized nanostructured γ-Al_2O_3 (denoted Al_{NF}) and nanostuctured γ-Al_2O_3–TiO_x (denoted Al-Ti) were used as supports. The nanostructured Al_2O_3 and Al_2O_3–TiO_x were prepared using $NaAlO_2$ and $TiCl_3$ as a precursor. The supports were calcined at 773 K for 18 h. In case of sample treated at 1073 K or 1273 K the additional calcination was performed over previous calcined catalysts samples during 1h. The Pt and Ba components were added via the incipient wetness impregnation method using diamminedinitroplatinum (II) ($Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$, Aldrich) and barium acetate ($Ba(CH_3COO)_2$, MERCK) as precursors. The preparation procedure has been described in detail elsewhere along with preparation procedure of the standard Pt-Ba/Al_2O_3 catalyst [2]. First Pt (0.4 at nm^2; 0.4Pt/Al_{NF}, 0.4Pt/Al–Ti) catalysts were prepared by impregnation of the Al_{NF} and Al–Ti supports with an aqueous solution of Pt, drying overnight at room temperature and calcination for 3 h at 648 K in air. These were then impregnated with Ba (4 at nm^2 of Ba) to obtain the final formulations (0.4Pt–4Ba/Al_{NF}, 0.4Pt–4Ba/Al–Ti). The final calcination was performed for 5 h at 798 K in air. The samples were characterized with conventional methods (TEM, EDX, XRD, XPS, BET, H_2 chemisorption) and tested for NO_x removal via Transient Response Method (TRM). For the sulfur poisoning study first, catalyst sulfation was carried out at 623 K for 30 min with a gas mixture containing 250 ppm SO_2, 5% O_2 and a He balance. Then the NO_x storage-reduction measurements and analysis of sulfur-poisoned catalysts were performed using a conventional TRM protocol. The content of H_2O and CO_2 in the gas stream during TRM cycles was 2.5 and 5%, respectively. The catalyst was desulfurized

in rich conditions (2000 ppm H_2 in He) while ramping from RT to 1023 (or 923) K and afterwards NO_x conversion was evaluated.

RESULTS AND DISCUSSION

The Pt-Ba nanofibrous γ-Al_2O_3-supported catalyst resulted in the best performance, likely due to better Pt dispersion. This included improved storage capacity as well as more efficient reduction during the regeneration phase.

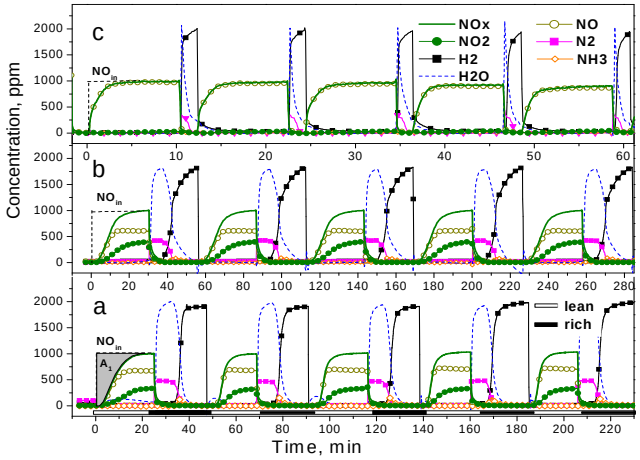


Fig.1. Storage-reduction of NOx at 623 K for (a) Pt-BaST, (b) Pt-Ba/Al_{NF} (c) Pt-Ba/Al-Ti. Lean phase -1000 ppm NO_x+3% of O_2 in He; regeneration phase -2000 ppm H_2 in He. Gas flow = 100 ml min^{-1}.

This catalyst also had better performance after identical S exposures and after desulfurization. Ti modification had significant impact on sample thermal durability and general catalyst performance. Results using the γ-Al_2O_3–TiO_2 nanofibrous catalyst reveal that this catalyst has improved thermal degradation resistance properties relative to standard γ-Al_2O_3.

Ti incorporation in the nanofibrous Al structure was found to also promote sulfur desorption. Above 1073 K, where complex $Ba_xTi_yO_z$, and/or $Ba_xAl_yTi_zO_n$ structures form, the Ba–Ti interaction was found to have a destabilizing effect on stored nitrites/nitrates.

Table 1. Catalyst activity recovery after sulfation and desulfurizarion (A_{DES}) in H_2

Catalyst	A_{DES}	A_{DES*}
Pt-Ba_{ST}	0.97	0.92
Pt–Ba/ Al_{NF}	0.90	0.78
Pt–Ba/Al–Ti	0.86	0.44

A_{DES} =(NO_{ads}-$NO_{ads\ DES}$)/(NO_{ads}-$NO_{ads\ SULF}$), A_{DES*} =(NO_{ads*}-$NO_{ads\ DES}$)/(NO_{ads*}-$NO_{ads\ SULF}$), where NO_{ads} – amount NO adsorbed during TRM at 623 K under 'clean' conditions, NO_{ads*} – amount NO adsorbed during TRM at 623 K with CO_2 and H_2O added, $NO_{ads\ DES}$ – amount NO adsorbed over desulfurized catalyst during TRM at 623 K with CO_2 and H_2O added, $NO_{ads\ SULF}$ – amount NO adsorbed over sulfated catalyst during TRM at 623 K with CO_2 and H_2O added.

CONCLUSION

The modification of the nanofibrous γ-Al_2O_3 structure by Ti negatively affected NO_x storage properties but enhanced the thermal durability and S resistance.

REFERENCES

[1] I.S. Pieta, M. García-Diéguez, M.C. Herrera, M.A. Larrubia, and L.J. Alemany, J. Catal. 270 (2010) 256.
[2] I. S. Pieta, W.S. Epling, M. García-Diéguez, J.Y. Luo, M. A. Larrubia, M. C. Herrera, L. J. Alemany, Cat. Today, submitted
[3] S. Matsumoto, Y. Ikeda, H. Suzuki, M. Ogai, and N. Miyoshi, Appl. Catal. B 25 (2000) 115

ACKNOWLEDGMENT

ISP thanks the Spanish Ministry of Education (MEC) for the FPI grant, projects CTQ2006-09780 and CTQ2009-10649 and Canada Foundation for Innovation for the equipment grants.

ELIMINACIÓN SIMULTÁNEA DE HOLLÍN Y ÓXIDOS DE NITRÓGENO EN PRESENCIA DE FILTROS CATALÍTICOS K-Me / Al_2O_3 (Me = Cu, Co, V)

S. Ascaso*, M.E. Gálvez, R. Moliner, M.J. Lázaro

[1] *Instituto de Carboquímica, CSIC. Miguel Luesma Castán, 4 – 50018 Zaragoza*
**S. Ascaso: sascaso@icb.csic.es*

INTRODUCCIÓN

Los problemas ambientales asociados al parque automovilístico están siendo objeto de revisión en los últimos años, focalizando la atención en nuevas tecnologías capaces de reducir las emisiones contaminantes (CO, hidrocarburos, óxidos de nitrógeno y materia particulada); sin duda forzada por la aplicación de los estándares de calidad impuestos por la reciente normativa EURO [2]. El más eficiente proceso de combustión en motores diesel en comparación con los motores de ignición a gasolina resulta en un menor consumo de combustible y por tanto en menores emisiones de CO_2. Sin embargo, en este tipo de motores, las emisiones de material particulado, hollín, y óxidos de nitrógeno, NO_x son muy elevadas [1]. Por lo que respecta al material particulado, hollín, la instalación de filtros con sistemas de autoregeneración periódica ha permitido el cumplimiento de los límites fijados por la legislación vigente. Sin embargo, la reducción de la concentración de NO_x por debajo de los valores establecidos en las normas de futura implantación hace necesaria la instalación de nuevos y más eficientes sistemas catalíticos que permitan su eliminación bajo las condiciones oxidantes típicas en gases de escape generados en motorizaciones de tipo diesel. Una de las alternativas consideradas en los últimos años es la eliminación conjunta de ambos contaminantes, mediante filtrado y eliminación catalítica en presencia de un sistema capaz de retener el hollín y oxidarlo en presencia de NO_x [3].

EXPERIMENTAL

Los filtros catalíticos se prepararon a partir del recubrimiento de monolitos de cordierita ($2MgO{\cdot}2Al_2O_3{\cdot}5SiO_2$, Corning, 400 cpsi) empleando diferentes suspensiones Me-K / Al_2O_3 (Me = Cu, Co, V). Se estudió la mejora en la adherencia y en la uniformidad de la capa catalítica depositada al variar el tipo de precursor de alúmina, la composición de la suspensión y el efecto de la adición de diferentes agentes surfactantes. En la preparación de las suspensiones se utilizaron Pural®, Disperal®, Disperal 20®, Disperal 40®, y Disperal 60® (Sasol) como precursores de alúmina, añadiendo acido nítrico (65%) como agente peptizante. Los metales se incorporaron a la mezcla como $Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$, $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ y NH_4VO_3, junto con KNO_3. Las suspensiones se agitaron durante 24 horas, determinándose posteriormente su viscosidad y pH. Los monolitos cilíndricos (1x2.5 cm) fueron impregnados con las diferentes suspensiones mediante circulación forzada a su través durante 30 minutos, seguido de secado y calcinación a 450 ºC durante 4 horas. Se realizaron pruebas de adherencia introduciendo los filtros catalíticos en n-heptano y sometiéndolos a agitación ultrasónica durante tres periodos sucesivos, de 30 minutos cada uno. La caracterización físico-química de los filtros catalíticos preparados se llevó a cabo mediante adsorción de N_2, XRD, SEM-EDX y reducción a temperatura programada (TPR). La actividad de los filtros catalíticos en la eliminación conjunta de hollín y NO_x se determinó en una

instalación de lecho fijo a la que se alimentaron 50 mL/min de gas reactante: 600 ppm NO-5% O_2 en Ar. Los ensayos de actividad se realizaron a temperaturas entre 250 y 650 ºC. Previamente a cada ensayo de actividad se depositaron aproximadamente 12 mg de negro de humo (Elftex 430, Cabot) sobre cada filtro catalítico.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La caracterización físico-química y las pruebas de adherencia mostraron como el recubrimiento de los monolitos y las características morfológicas y texturales de la capa catalítica depositada dependen en gran medida de la composición y viscosidad de la suspensión empleada. Disperal 40® y 60® (área superficial entorno a 1.5-3 m^2/g) dan lugar a capas catalíticas con mayor adherencia sobre la pared de cordierita, pero con una estructura porosa menos desarrollada que en el caso de Disperal 20® y Disperal® (áreas en torno a 5-6 m^2/g). De este modo, el tamaño de partícula inicial, el área superficial de cada precursor de alúmina, tamaño de cristal y tamaño de partícula en la dispersión, determinan las propiedades estructurales de la capa depositada. La tendencia hacia la formación de grietas en la capa depende igualmente del precursor empleado, así Disperal 40® y 60® dan lugar a capas uniformes, menos agrietadas y de menor espesor. Los metales aparecen en general bien dispersos en la capa depositada, salvo en el caso del K, que tiende a emerger a la superficie a través de grietas y poros. Sin embargo, muchos autores atribuyen gran parte de la actividad catalítica de este tipo de promotores alcalinos a su mayor movilidad y a la formación de una fase liquida del mismo [4].

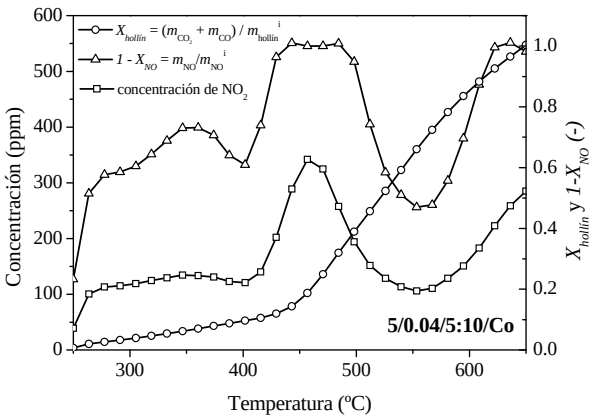


Figura 1. Concentración de NO_2, oxidación de hollín y reducción de NO, en función de la temperatura, determinados en un experimento de eliminación simultanea en presencia de un filtro catalítico de 5/0.04/5:10/Co

Los ensayos de actividad, Figura 1, indicaron que a temperaturas en el rango 250-400ºC la reducción de NO tiene lugar de forma directa en presencia del material carbonoso (hollín), mientras que a temperaturas superiores a 425ºC la reducción de NO_2 y la oxidación de hollín implica una etapa intermedia de formación de NO_2. Se observó como los catalizadores preparados con Co resultaron más activos que los preparados con Cu y estos a su vez mucho más activos que los catalizadores preparados con V.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación del Gobierno de Aragón- La Caixa, a través del proyecto GA-LC-030/2008. S. Ascaso agradece al CSIC por su beca JAE-predoctoral. M.E. Gálvez agradece al MICINN por su contrato post-doctoral "Juan de la Cierva".

BIBLIOGRAFÍA

[1] R.J. Farrauto, K.E. Voss, Appl. Cat. B: Environ. 10 (1996) 29-51.
[2] Regulation (EC) No. 715/2007.
[3] N. Nejar, M.J. Illán-Gómez, , Appl. Cat. B: Environ. 70 (2007) 261-268
[4] R. Jiménez, X. García, C. Cellier, P. Ruiz, A.L. Gordon, Appl. Cat. A: Gen. 314 (2006) 81-88.

EFECTO DEL CONTENIDO DE PALADIO Y PLATINO EN LA COMBUSTIÓN DE PROPENO SOBRE CATALIZADORES SOPORTADOS EN UNA ARCILLA PILAREADA CON ALÚMINA

A. Aznárez[1], A. Gil[1], S.A. Korili[1,*]

[1] *Departamento de Química Aplicada, Edificio Los Acebos, Universidad Pública de Navarra, Campus de Arrosadía, 31006, Pamplona*
sofia.korili@unavarra.es

INTRODUCCIÓN

La combustión térmica es la tecnología más utilizada para la eliminación de Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs). Sin embargo, al llevarse a cabo a temperaturas elevadas, entre 650 y 1100 ºC, requiere el uso de un combustible adicional y puede generar otros contaminantes como óxidos de nitrógeno. La combustión catalítica es una opción más adecuada para eliminar COVs a bajas concentraciones. Esta tecnología permite temperaturas de operación más bajas y, en consecuencia, evita que se formen otros subproductos contaminantes. Los metales nobles y los óxidos de los metales de transición se usan como catalizadores para la combustión de COVs.

En este trabajo se estudia el efecto del contenido en metal de varios catalizadores metálicos soportados en una arcilla pilareada, en las propiedades estructurales y en la oxidación catalítica de propeno.

EXPERIMENTAL

El material de partida utilizado es una montmorillonita natural refinada suministrada por *The Clay Science Society of Japan*, que tras ser pilareada con alúmina se utiliza como soporte en la preparación de catalizadores. Los catalizadores se preparan mediante impregnación húmeda del soporte con una disolución de las sales precursoras, $Pd(NO_3)_2$ y $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$. Una vez eliminada el agua en un rotavapor a presión reducida, las muestras se secan a 120 ºC durante 16 h y se calcinan a 500 ºC durante 4 h. De esta forma se obtienen los catalizadores soportados con varios contenidos en metal (0-2%). Los sólidos se caracterizan mediante análisis químico, adsorción de N_2 a -196 ºC y de CO_2 a 0 ºC, quimisorción de H_2 y CO a 35 ºC, quimisorción de NH_3 a 70 ºC y difraccion de rayos X. La oxidación completa de propeno se lleva a cabo en una unidad catalítica automática, modelo *Microactivity Reference* de *PID Eng&Tech*. La concentración de propeno en la corriente de alimentación es de 0,5 %, la relación molar entre O_2 e hidrocarburo es de 20, y el resto de la corriente gaseosa es He, siendo el caudal total de 150 cm^3/min y con una velocidad espacial de 20000 h^{-1}. Los reactivos y productos de reacción se analizan mediante un cromatógrafo de gases Agilent modelo 6890.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados referentes a la caracterización de los catalizadores se incluyen en la Tabla 1. La conversión catalítica de propeno se presenta en la Figura 1.

Mientras la microporosidad evaluada con N_2 disminuye al aumentar el contenido en metal, la evaluada con CO_2 es muy parecida en todas las muestras. Estos resultados indican que la fase metálica se sitúa en el tipo de poros evaluados con N_2 pero no en los

evaluados con CO_2. No existen diferencias importantes en el volumen de NH_3 adsorbido por las muestras, resultado que indica que la acidez de los catalizadores se debe principalmente a los centros ácidos del soporte. La dispersión de la fase metálica de los catalizadores de Pt es mayor que la de los de Pd, siendo por tanto menor el diámetro de las partículas de Pt que el de las de Pd. El análisis de los difractogramas de rayos X permite concluir que en los sólidos impregnados se han formado especies cristalinas de PdO y de Pt.

Tabla 1. Propiedades físicas y químicas de los catalizadores sintetizados.

Muestra	S_{Lang}[a] (m^2/g)	Vp[b] (cm^3/g)	Vμp(N_2)[c] (cm^3/g)	Vμp(CO_2)[c] (cm^3/g)	V(NH_3)[d] (cm^3/g)	D (H_2)[e] (%)	D (CO)[e] (%)	dp (H_2)[f] (nm)
Al-PILC	212	0,113	0,080	0,054	6,14	--	--	--
0,1% Pd	162	0,086	0,061	0,055	6,54	--	29,7	--
0,5% Pd	168	0,090	0,063	0,054	6,56	--	9,6	--
1,0% Pd	156	0,085	0,059	0,052	7,23	6,0	5,6	18,68
2,0% Pd	151	0,066	0,057	0,050	6,67	5,3	4,5	21,14
0,1% Pt	150	0,083	0,056	0,055	6,58	1,5	29,9	75,50
0,5% Pt	150	0,087	0,057	0,054	6,04	12,6	19,0	8,99
1% Pt	128	0,076	0,048	0,051	6,32	13,0	17,6	8,71
2% Pt	74	0,050	0,028	0,053	4,28	11,8	12,8	9,60

[a] Área superficial calculada a partir de la ecuación de Langmuir, [b] Volumen específico de poros total, [c] Volumen específico de microporos, [d] Volumen de adsorción de NH_3, [e] Dispersión del metal, [f] Diámetro de la partícula metálica calculado a partir de la D (H_2) (%) y asumiendo geometría esférica de las partículas.

Para todos los contenidos de metal soportado, los catalizadores de la serie de Pd oxidan la molécula orgánica a menor temperatura que los de la serie de Pt. Para ambas series, la temperatura a la que se produce la oxidación completa de propeno disminuye al aumentar el contenido metálico. Existe un máximo de actividad catalítica para un determinado contenido en metal, 0,5% Pt y 1,0% Pd, por encima del cual la activad no experimenta una mejora significativa.

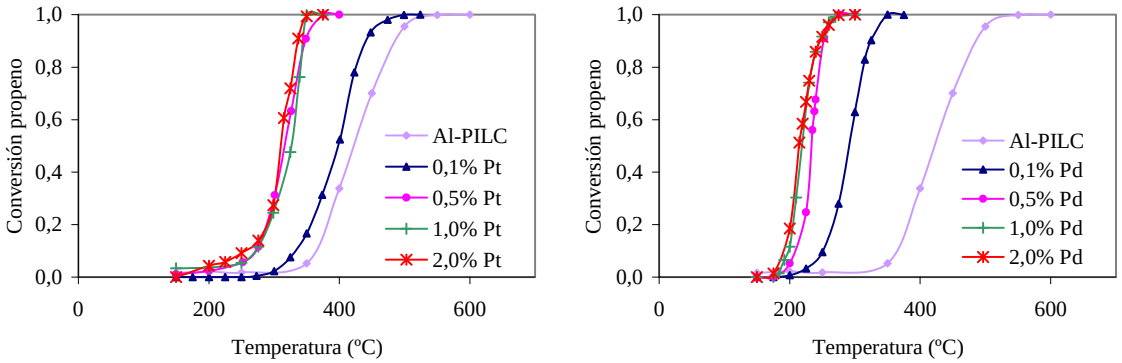


Figura 1. Conversión de propeno sobre catalizadores de Pt y Pd soportados en montmorillonita pilareada con alúmina pretratados en flujo de aire a 150 ºC durante 2h.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN) y a los Fondos FEDER, Proyecto MAT2007-66439-C02, el aporte económico recibido.

CATALIZADORES BIFUNCIONALES DE CERIA/ZEOLITA PARA LA COMBUSTIÓN CATALÍTICA DE 1,2-DICLOROETANO

C. Sampedro, B. de Rivas, R. López-Fonseca, M.A. Gutiérrez-Ortiz, J.I. Gutiérrez-Ortiz

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco/EHU, Barrio Sarriena, s/n, Leioa, 48940, Bizkaia
joseignacio.gutierrez@ehu.es

INTRODUCCIÓN

Las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV) a la atmósfera constituyen un serio peligro para la salud humana, siendo especialmente problemático el caso de las emisiones de COV clorados debido a su carácter altamente nocivo [1]. Esta situación ha estimulado el desarrollo de tecnologías que eliminen adecuadamente estos compuestos de las corrientes residuales, destacando la combustión catalítica sobre metales nobles. El potencial de esta tecnología y el coste de este tipo de catalizadores han impulsado la búsqueda de formulaciones catalíticas alternativas que sean capaces de eliminar una gran variedad de COV a baja temperatura con una deseada selectividad a productos de oxidación completa.

En estudios anteriores se ha corroborado la eficacia de óxidos de ceria-zirconia másicos [2] como catalizadores con propiedades adecuadas para oxidar compuestos organoclorados. Con objeto de mejorar su comportamiento se ha considerado soportar este tipo de óxidos sobre la zeolita HZSM-5, material de elevada superficie específica y alta acidez. Por tanto, el presente trabajo se centra en el estudio de catalizadores basados en la zeolita HZSM-5 modificada con ceria y/o circonia en la descomposición de 1,2-dicloroetano (DCE), reacción seleccionada como modelo.

EXPERIMENTAL

Los catalizadores con un 10% en peso del óxido deseado, CeO_2/HZSM-5, ZrO_2/HZSM-5 y $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$/HZSM-5, han sido preparados por impregnación de los correspondientes nitratos en medio orgánico (etanol) sobre la zeolita (Si/Al=27,3; 407 $m^2\ g^{-1}$). Tras un posterior secado a 110 ºC y calcinación a 550 ºC, las muestras han sido empastilladas y tamizadas, para obtener partículas entre 0,3-0,5 mm. Los catalizadores han sido analizados mediante diversas técnicas de caracterización (adsorción de nitrógeno a baja temperatura, desorción de amoniaco a temperatura programada, reducción con hidrógeno a temperatura programada, microscopía electrónica y análisis elemental). Los ensayos catalíticos se han llevado a cabo en un reactor de lecho fijo (15.000 h^{-1}) entre 150 y 550 ºC, con una concentración nominal de DCE de 1.000 ppm en aire (500 ml min^{-1}).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se comparan las curvas de ignición de los catalizadores híbridos sintetizados con los óxidos de referencia (CeO_2, ZrO_2, $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ y H-ZSM-5). Se aprecia que la zeolita exhibe una mayor actividad. Sin embargo, la descomposición de DCE sobre este tipo de materiales está dirigida principalmente hacia la formación de

cloruro de vinilo (CV). Por el contrario, los óxidos de cerio y cerio/circonio, aunque descomponen la alimentación a mayores temperaturas, son más selectivos hacia la formación de CO/CO_2, inhibiéndose la formación de subproductos de oxidación parcial [3].

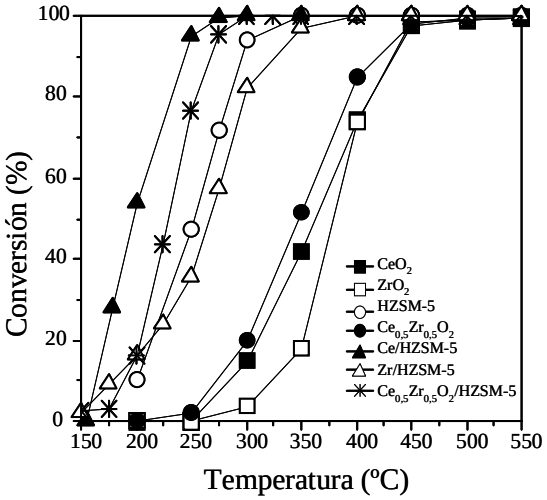


Figura 1. Evolución de la conversión de DCE con la temperatura.

El dopaje de la zeolita HZSM-5, tanto con CeO_2 como con el óxido mixto Ce/Zr, mejora notablemente la actividad del propio soporte. Trabajos previos revelan que su elevada superficie junto con su considerable acidez favorecen la ruptura del enlace H-Cl. Sin embargo, al incorporar óxidos con carácter reductor (CeO_2 y Ce/Zr) se promueve la oxidación de los hidrocarburos adsorbidos hacia productos de oxidación total, productos medioambientalmente más deseados. De este modo, estos sistemas bifuncionales dan lugar a la formación de bajas concentraciones de CV a temperaturas de aparición y desaparición menores que en el caso de la zeolita pura. Además, la formación de CO_2 se ve notablemente favorecida. El catalizador CeO_2/HZSM-5 ha resultado ser el más activo (T_{50}=195 ºC) en la descomposición de DCE hacia los productos de oxidación completa, CO_2 y HCl. Imágenes TEM han relevado que la ceria se ha depositado sobre el soporte zeolítico con un tamaño óptimo de partícula (3 nm) que le otorga una excelente movilidad del oxígeno de red.

En el caso del óxido ZrO_2/HZSM-5, la actividad es muy similar a la del soporte zeolítico debido a que, tanto la circonia como la zeolita, carecen de capacidad para activar el oxígeno o quimisorberlo y el oxígeno de la estructura de la circonia posee una elevada estabilidad. La desaparición de DCE sobre este catalizador implica la formación de cantidades importantes de CV, y sólo cuando este intermedio es oxidado a altas temperaturas, se detecta la formación mayoritaria de CO/CO_2.

En conclusión, el catalizador bifuncional CeO_2/H-ZSM-5 constituye un sistema catalítico altamente eficaz en términos de actividad y selectividad a CO_2 y HCl para la oxidación de DCE ya que combina de forma óptima las propiedades redox de los nanocristales de CeO_2 con las propiedades ácidas y texturales de la zeolita, y puede constituir una alternativa prometedora a los catalizadores de metales nobles.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer el apoyo económico a la Universidad del País Vasco/EHU y Gobierno Vasco (SAIOTEK S-PE09UN23).

BIBLIOGRAFÍA

[1] P. Hunter, S.T. Oyama, Control of Volatile Organic Compound Emissions, John Willey, NuevaYork (2000).

[2] B. de Rivas, R. López-Fonseca, C. Sampedro, J.I. Gutiérrez-Ortiz, *Appl. Catal. B: Environmental* 90 (2009) 545.

[3] J.I. Gutiérrez-Ortiz, B. de Rivas, R. López-Fonseca, J.R. González-Velasco, *Appl. Catal. B: Environmental* 65 (2006) 191.

CATALIZADORES PLATINO-OMS-2 PARA LA COMBUSTIÓN DE COVs

I. Beristain [1], O. Sanz [1], P. Navarro [1], P. Ávila [2], M. Montes [1]

[1] *Departamento de Química Aplicada, Universidad del País Vasco (EHU/UPV), PaseoManuel de Lardizabal 3, 20018 Donostia-San Sebastián, España*
[2] *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Calle Marie Crurie 2, Cantoblanco, 28049 Madrid, España*
oihane.sanz@ehu.es

INTRODUCCIÓN

Los catalizadores más utilizados en la combustión de compuestos orgánicos volátiles (COVs) son los metales nobles soportados y los óxidos metálicos de transición. Los catalizadores del grupo del platino son capaces de oxidar eficazmente compuestos como el benceno, el tolueno y los xilenos. Sin embargo, la temperatura necesaria para oxidar los COVs oxigenados (alcoholes, acetatos, cetonas,…) es más elevada que con los catalizadores de óxidos metálicos de transición [1]. Entre los óxidos de transición, los óxidos de manganeso, y en particular los tamices moleculares de Mn octaédrico (OMS-2), presentan propiedades muy interesantes lo que se suele atribuir a los diversos estados de oxidación en los que se puede presentar este metal, así como a la relativa facilidad con la que pasa de unos a otros y la presencia de defectos ligados a la estequiometría, como las vacantes de oxígeno [2]. El objetivo de este trabajo es preparar monolitos cerámicos de Pt-OMS-2 para la combustión de COVs, usando así los mejores propiedades de cada fase activa.

EXPERIMENTAL

El óxido de manganeso OMS-2 o criptomelano se preparó siguiendo el método de reflujo [2]. Los monolitos de criptomelano se obtuvieron mediante la técnica de extrusión en forma de cilindro (13 celdas/cm^2) con diferentes pastas con bentonita o sepiolita, criptomelano y agua. El 1%Pt se depositó por impregnación a volumen de poro utilizando las cantidades necesarias de una solución comercial de $Pt(NH_3)(OH)_2$ de Jhonson Matthey. Tras la impregnación, los catalizadores se secaron a 120 ºC por 2 h y, posteriormente, se calcinaron durante 2 h a 450 ºC. Los monolitos se nombraron xA: Cy, donde x e y son % en peso de cada componente, A se refiere a bentonita (B) o sepiolita (S) y C para criptomelano. La actividad catalítica de los catalizadores preparados se ha midió en la combustión total de COVs. Los tests se realizaron con un caudal total de 500 mL/min y una concentración de COVs de 1000 mgC/m^3. Se han estudiado como COVs el tolueno y acetato de etilo. La caracterización realizada fue mediante adsorción de N_2, DRX, SEM y TPR.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El Criptomelano se presenta como una estructura de nano-fibras (d ≈ 10 a 20 nm, L ≈ 200 a 500 nm) con estructura túnel paralela al eje de fibra. El estado de oxidación promedio de manganeso medido por TPR es de alrededor de 3,8 debido a la presencia de Mn^{4+} y Mn^{3+}. Ante la imposibiliad de extruir monolitos sólo de criptomelano fue necesario añadir bentonita o sepiolita para obtener los monolitos

consistentes y homogéneos. La Tabla 1 muestra las propiedades texturales de los monolitos preparados. La superficie y el volumen de los poros depende de la composición del monolito, siendo el catalizador 90S:10C el de mayor surpeficie específica. La Figura 1-A muestra las curvas de actividad de los monolitos en la oxidación de acetato de etilo (EA) y tolueno (T). Los monolitos mostraron una mayor actividad en la oxidación de EA y la actividad depende del contenido criptomelano del monolito.

Tabla 1. Propiedades Texturales

Catalizador	S_{BET} (m2/g)	V_{PORO} (cm3/g)
Criptomelano	101	0,549
Sepiolita	120	0,414
Bentonina	101	0,144
30B:70C	113	0,282
70B:30C	125	0,223
90S:10C	138	0,417

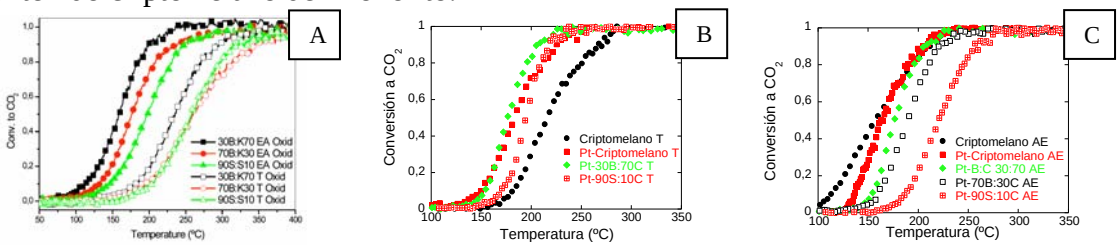


Fig. 1. Curvas de ignición: (A) Monolitos y (B-C) catalizadores en polvo.

Antes de impregnar con platino los monolitos extruidos con platino, se estudió el efecto del platino sobre muestras en polvo de los mismos monolitos. Se depositó 1%Pt mediante impregnación a volumen de poro. Los difractogramas de RX no mostraron la presencia de Pt, por lo que indica que el metal está muy disperso en soporte. La superficie específica de los catalizadores no varío significativamente tras la incorporación del metal noble. Los catalizadores mostraron muy buena actividad catalítica en la combustión de tolueno y acetato de etilo (Figura 2). Al incorporar platino en el criptomelano se observa un mejor comportamiento en la combustión de tolueno, pero no hay diferencias al oxidar AE. Al incorporar bentonita o sepiolita al catalizador no se muestran cambios importantes, oxidan totalmente el tolueno a 230 ºC. Sin embargo, en la combustión de AE, y como observamos con los monolitos, el que menos criptomelano tiene necesitar mayor temperatura, 30 ºC más. Los demás catalizadores a pesar de que la T_{50} depende de la cantidad de criptomelano, la T_{90} no varía.

Al mezclar sepiolita o bentonita con criptomelano disminuye la actividad debido a que tenemos menos fase activa. Sin embargo, al incorporar platino estás diferencias se hacen menores en la combustión de tolueno, debido a que el platino es más activo que el óxido de manganeso en la combustión de tolueno. En el caso de la combustión de acetato de etilo, el platino ayuda en la combustión de acetato de etilo aunque influye la cantidad de criptomelano que es más activo en la combustión de COVs oxigenados.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el soporte económico a la UPV/EHU (GIU07/63 y "Ayuda de especialización de investigadores doctores en la UPV/EHU" de O.S.),

BIBLIOGRAFÍA

[1] C. Lahousse, A. Bernier, P. Grande, B. Delmon, P. Papaefthimiou, T. Ioannied, X. Verykios, *J. Catal.* 178 (1998) 214.

[2] D. Frías, S. Nousir, I. Barrio, M. Montes, T. Lopez, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, *Materials Characterization* 58 (2007) 776.

COMBUSTIÓN DE ETANOL SOBRE CATALIZADORES Pt/SBA-15 MODIFICADOS CON TiO_2

A. Silvestre-Albero, J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso

Laboratorio de Materiales Avanzados, Departamento de Química Inorgánica-Instituto Universitario de Materiales de Alicante, Universidad de Alicante, 0380 Alicante, España
ana.silvestre@ua.es

INTRODUCCIÓN

La eliminación de compuestos orgánicos volátiles presentes a bajas concentraciones en corrientes de aire es un área de investigación muy importante dada la toxicidad de estos compuestos y la necesidad de reducir estas emisiones a la atmósfera. La combustión catalítica es un método de eliminación muy atractivo dada su elevada eficiencia. No obstante, es necesario desarrollar catalizadores que permitan realizar el proceso a la temperatura más baja posible. El objetivo de este trabajo es estudiar el efecto de la adición de TiO_2 a la superficie de materiales SBA-15 cuando estos materiales se usan como soportes de Pt en catalizadores para la eliminación de etanol a bajas concentraciones en corrientes de aire.

EXPERIMENTAL

Síntesis de SBA-15: La síntesis de SBA-15 se llevó a cabo siguiendo el procedimiento desarrollada por Zhao y col. [1].
Síntesis de TiO_2/SBA-15 por el método ACSG (acid catalyzed sol-gel): Se disolvió TilPO (Isopropóxido de titanio) en ácido nítrico con agitación. Tras 2 h, se adicionó agua y NaOH hasta ajustar el pH a 3. A continuación, se adicionaron 0,5 g de SBA-15 (seca) a la suspensión, y se agitó durante 2h. El gel resultante se filtró y se lavó con agua hasta pH 6. Finalmente, el sólido obtenido se calcinó a 300º C durante 2h [2].
Síntesis de TiO_2/SBA-15 por el método MDD (molecular designed dispersion): La deposición de titania por el método MDD se llevó a cabo en ausencia de aire usando el proceso descrito por Meynen y col. [3].
Estos materiales se emplearon como soportes de Pt. La incorporación del Pt se llevó a cabo por el método de impregnación por humedad incipiente, empleando $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ como precursor. Los catalizadores se calcinaron a 400ºC durante 2h para estabilizar la fase activa.
La reacción de combustión de etanol se llevó a cabo en fase gas, previa reducción de los catalizadores. La masa de catalizador empleada fue 150 mg y el caudal de gas empleado fue de 300 ml/min de aire ,con una concentración de 250 ppmv de etanol.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se presentan las isotermas de adsorción de N_2 a -196 ºC de los soportes preparados. Como se puede observar, todas las isotermas son tipo IV según la clasificación de la IUPAC [4].

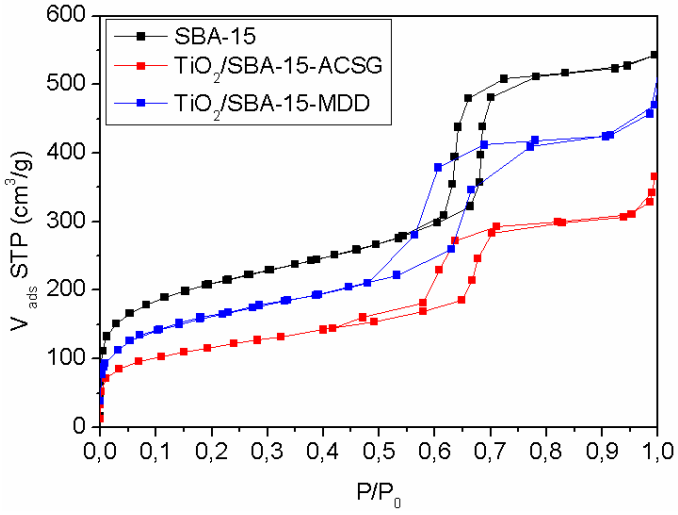


Figura 1. Isotermas de N_2 de los soportes realizados a -196º C.

La deposición de TiO_2 sobre la SBA-15 no produce cambios en la forma de la isoterma, que presenta la característica condensación capilar a presiones relativas intermedias. Sin embargo, para la muestra preparada por el método MDD la condensación capilar se produce a presiones relativas menores [5]. Se observa también que la muestra preparada por el método ACSG presenta una segunda etapa de desorción, que se atribuye a la presencia de partículas de TiO_2 en los mesoporos.

En cuanto al comportamiento catalítico en la reacción de combustión de etanol, se obtiene que el catalizador preparado sobre el soporte de TiO_2/SBA-15, mediante el método ACSG, presenta una actividad catalítica superior.

CONCLUSIONES

El catalizador de Pt soportado sobre SBA-15 con partículas de TiO_2 dispersas sobre la superficie (método ACSG) presenta las mejores propiedades catalíticas en la reacción de combustión de etanol en corrientes de aire, gracias a una mejor interacción entre el platino y las partículas de TiO_2 depositadas sobre la superficie.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Generalitat Valenciana la financiación de este trabajo (PROMETEO/2009/002 - FEDER).

BIBLIOGRAFÍA

[1] Zhao D., Huo Q., Feng J., Chmelka B. F., Stucky G. D., J. Am. Chem. Soc. 120 (2008) 6024.
[2] De Witte K., Cool P., De Witte I., Ruys L., Rao J., Van Tendeloo G., Vansant E. F., J. Nanos. Nanotech. 7 (2007) 1.
[3] Meynen V,, Segura Y., Mertens M., Cool P., Vansant E. F., Microp. Mesop. Mater. 85 (2005) 119.
[4] Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W., Moscou L., Pierotti R. A., Rouquérol J. Siemieniewska T., Pure. Appl. Chem. 57 (1985) 603.
[5] Luan Z., Maes E. M., Van Der Heide P. A. W., Zhao D., Chem. Mater. 11 (1999) 3680.

EFECTO SINÉRGICO EN MATERIALES HÍBRIDOS BASADOS SiMgOx/TiO_2: DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CONTAMINANTES EN FASE GAS

S. Suárez[1], R. Portela[1], M.D. Hernández[1], S.B. Rasmussen[2], P. Avila[2], B. Sánchez[1]

[1] *Aplicaciones Ambientales de la Radiación Solar en Aire, CIEMAT-PSA, Madrid.*
[2] *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Madrid*
silvia.suarez@ciemat.es

INTRODUCCIÓN

Los materiales híbridos, basados en un adsorbente y un catalizador, son una familia de compuestos de gran interés en el campo de la fotocatálisis, especialmente en fase gas donde se requiere de sistemas inmovilizados. Estos materiales presentan un efecto sinérgico entre ambas funciones de forma que dan lugar a un aumento en la velocidad de reacción y por tanto a una mejora en las propiedades fotocatalíticas [1]. Tras la adsorción del contaminante, este migra a los centros activos donde ocurre el proceso fotocatalítico. En determinadas condiciones, el sistema puede actuar como un pre-concentrador, ampliando la ventana de aplicación de la fotocatálisis a aquellos procesos caracterizados por una concentración baja o fluctuante de contaminantes, como es el caso del tratamiento de aire interior. Por otro lado, en el caso de que se formen productos de reacción no deseados, estos pueden migrar al adsorbente, liberando los centros fotocatalíticamente activos, evitando o retardando la desactivación del material.

En esta comunicación se presentan los resultados obtenidos con sistemas híbridos basados en SiMgOx/TiO_2 para el tratamiento de compuestos orgánicos en fase gas utilizando el tricloroetileno como molécula modelo. Se ha seleccionado un silicato de magnesio como adsorbente debido a sus buenas propiedades porosas, área superficial e hidrofilicidad. Como semiconductor se ha optado por el óxido de titanio considerado como el fotocatalizador por excelencia, en términos de fotoactividad, precio y toxicidad. Así, se ha estudiado la influencia de la composición y distribución de fases tanto en las propiedades físico-químicas como en la actividad fotocatalítica. Además, se han evaluado las propiedades de los materiales preparados no sólo en condiciones de laboratorio con radiación UV, sino también en condiciones de irradiación solar mediante Captadores Parabólicos Compuestos (CPC).

EXPERIMENTAL

Se prepararon estructuras en forma de placa plana con diferente relación SiMgOx/TiO_2 tratados a temperaturas entre 300-800ºC [2]. Además, se prepararon estructuras basadas en SiMgOx recubiertos con una capa de TiO_2 de espesor controlado. Los materiales se caracterizaron por DRX, SEM, adsorción-desorción de N_2, porosimetría de intrusión de mercurio y UV-vis-NIR, entre otras. Los ensayos de actividad fotocatalítica, se realizaron con un reactor plano con ventana de vidrio borosilicato, con lámparas de 8W de potencia variando la concentración de contaminante entre 10-200 ppm y el caudal entre 240-600 mL/min. Los ensayos de actividad fotocatalítica con luz solar se realizaron en continuo, acoplando reactores tubulares de vidrio pirex en el foco de

concentradores parabólicos compuestos. Los experimentos se realizaron variando el caudal total de gases entre 1-4 L/min, la concentración de contaminantes entre 150-400 ppm, y la humedad relativa entre el 20 y el 80 %.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de caracterización y de actividad fotocatalítica obtenidos en el laboratorio utilizando radiación UV-A como fuente de irradiación, indicaron que la proximidad entre los dos tipos de centros (adsorción y fotocatalítico) favorece la degradación de los contaminantes y mejora la mineralización. Así, los sistemas incorporados, donde las fibras de silicato están decoradas por las partículas de TiO_2, mostraron mejores propiedades que los sistemas basados en silicato recubierto con TiO_2 por el método de "*slip casting*" [2]. La comparación de las propiedades de estos materiales con los sistemas convencionales, indicaron una menor formación de subproductos de reacción y por tanto un aumento en la mineralización para el sistema hibrido [3]. Los ensayos obtenidos con radiación solar mostraron el futuro prometedor de estos materiales. En la Figura 1 se muestra la variación de la concentración de TCE y los principales productos de reacción con la irradiación solar durante un ciclo de día noche Como cabía esperar, existe una dependencia de la eficiencia fotónica aparente con la irradiancia, obteniéndose conversiones de hasta 95 % con 35 cm^3 de volumen de catalizador para un caudal total de 2.5 $L \cdot min^{-1}$ y una concentración de TCE de 130 ppm [4].

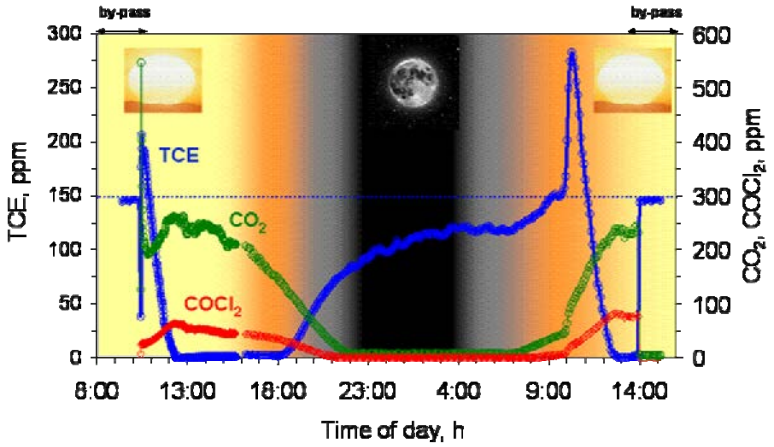


Figura 1. Variación de la concentración de TCE (azul) y algunos de los principales productos de reacción CO_2(verde) y $COCl_2$ (rojo) con la irradiancia, durante 36 horas de reacción en continuo.

El análisis de la influencia de la concentración de contaminante indicó que el sistema es capaz de tratar hasta 400 ppm con conversiones superiores al 95 % para 4.5 $mW \cdot cm^2$ de irradiancia. Los resultados claramente mostraron la versatilidad de estos materiales para el tratamiento de gases en modo continuo en un amplio rango de tiempos de residencia, concentración de contaminantes e irradiación solar.

BIBLIOGRAFÍA

[1] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, *Prog. Solid State Chem.* **2004**, *32*, 33–177.
[2] S. Suárez, J.M. Coronado, R. Portela, J.C. Martín, M. Yates, P. Ávila, B. Sánchez, Environ. Sci. Technol. 42 (2008) 5892-5896.
[3] T.L.R. Hewer, S. Suárez, J.M. Coronado, R. Portela, P. Avila, B. Sanchez, Catal. Today 13 (2009) 302-308
[4] S. Suárez, T.L.R. Hewer, R. Portela, M.D. Hernandez-Alonso, R.S. Freire, B. Sanchez, Appl. Catal. B 101 (2011) 176-182.

SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE TiO_2 PARA EL TRATAMIENTO FOTOCATALÍTICO DE CONTAMINANTES EN AIRE

M.D. Hernández [1], S. García [2], S. Suárez [1], R. Portela [1], B. Sánchez [1], J.M. Coronado [3]

[1] *Aplicaciones Ambientales de la Radiación Solar, CIEMAT-PSA, Madrid.*
[2] *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Madrid*
[3] *Unidad de Procesos Termoquímicos, IMDEA Energía, Madrid*
mdolores.hernandez@ciemat.es

INTRODUCCIÓN

El reciente descubrimiento de un método de síntesis sencillo que permite la preparación de nanotubos de TiO_2 en condiciones suaves [1], ha abierto una nueva vía para la preparación de fotocatalizadores con alta eficiencia, que en los últimos 10 años ha adquirido una enorme relevancia. Las razones del creciente interés de la comunidad científica en estas nanoestructuras son múltiples. Por una parte, los nanotubos de TiO_2 poseen una elevada área específica (de hasta 400 m^2/g) y una distribución estrecha de tamaños de poros. Además, la relación estructural entre titanatos y TiO_2 permite realizar transformaciones reversibles entre nanotubos, nanofibras y nanopartículas en condiciones muy suaves, aportando una notable versatilidad para el ensamblaje a escala nanométrica de los elementos fotoactivos. Finalmente, en el caso de los titanatos, su alta capacidad de intercambio iónico aporta a la síntesis una flexibilidad para la incorporación de dopantes de la que carece el TiO_2.

A pesar de que podemos encontrar en la bibliografía un número considerable de publicaciones relacionadas con la síntesis hidrotermal de estas nanoestructuras, con frecuencia se observan resultados y conclusiones contradictorias sobre el efecto que ejercen los distintos parámetros en el proceso de síntesis. También existen discrepancias sobre las fases obtenidas y sobre el posible mecanismo de formación de los nanotubos. En este trabajo, se ha realizado una optimización del proceso de síntesis, analizando la influencia de los distintos parámetros en la morfología y características físico-químicas de los materiales, siendo el objetivo final del estudio la selección de las condiciones óptimas de síntesis que dan lugar a una mayor eficiencia en el tratamiento fotocatalítico de contaminantes en fase gas.

EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo este estudio se han sintetizado una serie de muestras por el método hidrotermal, en presencia de NaOH, obtenidas a partir de distintos óxidos de titanio usados como precursores (TiO_2 con distinta fase cristalina o tamaño de partícula) tras tratamientos a distintas temperaturas (130 y 150ºC) y tiempos de duración (24, 48 y 72h). Asimismo, se ha modificado el procedimiento de lavado posterior, etapa que ha demostrado ser clave en el proceso de formación de los nanotubos. Por ultimo, se ha analizado la influencia de la temperatura de calcinación tratando térmicamente las muestras entre 250 y 500ºC. Las características físico-químicas de los materiales fueron

analizadas por microscopía electrónica de transmisión (TEM) y barrido (SEM), difracción de rayos X (DRX), espectroscopía Raman e isotermas de adsorción-desorción de N_2.

Para evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados, se seleccionó el tricloroetileno (TCE) como Compuesto Orgánico Volátil (COV) modelo. Se realizaron ensayos en continuo con un caudal de gases entre 100-300 mL/min y una concentración de contaminante de 30 ppm, irradiando las muestras con luz UV (4.4 mW/cm^2).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este estudio se ha comprobado que es posible modular tanto la morfología como la fotoactividad de las estructuras nanotubulares basadas en TiO_2 mediante las condiciones de síntesis y post-síntesis.

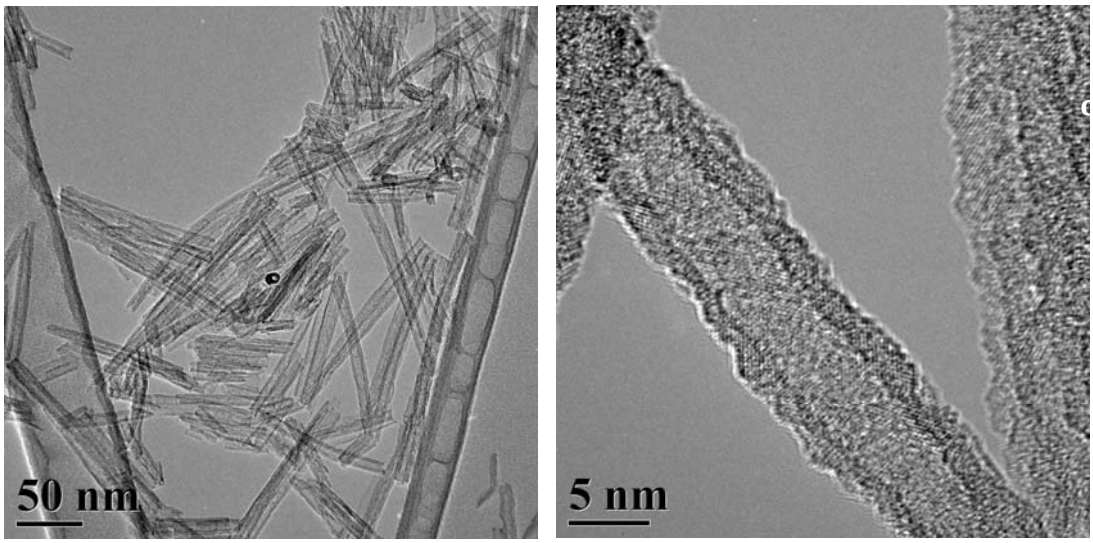


Figura 1. Imágenes de TEM de uno de los materiales sintetizados.

En la degradación fotocatalítica de TCE en ausencia de vapor de agua, no se consigue alcanzar la completa mineralización de este compuesto, dando lugar a la formación, además de CO_2, de otros compuestos como el fosgeno, altamente tóxico. Además, en determinadas condiciones de reacción también puede generarse dicloroacetil cloruro (DCAC) o CO. Por este motivo, encontrar un fotocatalizador que dé lugar a una alta selectividad a CO_2, combinada con una elevada conversión, es altamente deseable. Con las muestras sintetizadas se han conseguido unos elevados valores de conversión, comparables a los del fotocatalizador de referencia Degussa P25, obteniendo simultáneamente una mejor selectividad a CO_2.

BIBLIOGRAFÍA

[1] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Langmuir* 14 (1998) 3160.

DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE 4-ACETILAMINOANTIPIRINA EN DISOLUCIÓN ACUOSA: ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE REACCIÓN

M. J. López-Muñoz, J. Aguado, A. Revilla, L. Cerro, P. Jiménez

Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, ESCET, Universidad Rey Juan Carlos, C/ Tulipán s/n, 28930, Móstoles, Madrid
mariajose.lopez@urjc.es

INTRODUCCIÓN

Bajo la denominación de "contaminantes prioritarios" se incluyen una gran variedad de sustancias que son componentes de productos de uso común tales como fármacos y productos de higiene personal, surfactantes, retardantes de fuego, etc. Hasta la fecha, estos compuestos químicos no han sido incluidos en las diferentes legislaciones en materia de calidad de aguas, ya que no eran considerados como especies contaminantes debido a las bajas concentraciones en las que suelen encontrarse. En la actualidad, sin embargo, existe un interés creciente en su estudio ya que se ha comprobado que pueden tener efectos medioambientales muy negativos [1]. Entre los contaminantes prioritarios frecuentemente detectados en las aguas residuales y superficiales se encuentran los analgésicos, grupo al que pertenece la dipirona o metamizol. Tras su ingestión, este compuesto se hidroliza rápidamente a 4-metilaminoantipirina (4-MAA), que posteriormente se metaboliza en el hígado dando lugar inicialmente a 4-aminoantipirina (4-AA) y a continuación a 4-acetilaminoantipirina (4-AAA) [2] siguiendo el esquema que se muestra en la Figura 1.

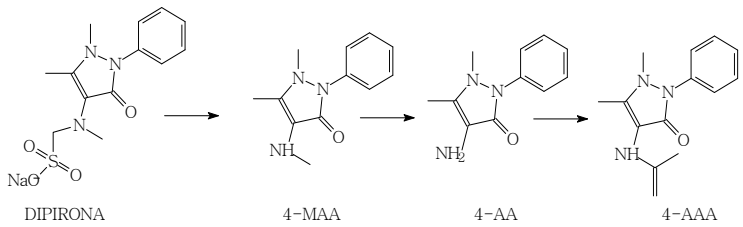


Figura 1. Metabolismo de la dipirona en humanos

Estos metabolitos no se eliminan con los tratamientos convencionales llevados a cabo en las estaciones de depuración de aguas residuales (EDAR), por lo que tiene lugar una continua incorporación de los mismos al medioambiente, habiéndose detectado su presencia en diferentes tipos de aguas superficiales. Resulta por tanto necesario el desarrollo de tecnologías de tratamiento de aguas capaces de eliminar estos contaminantes emergentes de manera eficaz.

Con este objetivo, en el presente trabajo se ha estudiado la aplicación de la fotocatálisis heterogénea para la degradación de 4-acetilaminoantipirina (4-AAA) en disolución acuosa. Concretamente se ha aplicado el diseño factorial de experimentos para investigar la influencia sobre la conversión del fármaco de tres variables: concentración de fotocatalizador (TiO_2), concentración inicial de contaminante (4-AAA) y matriz acuosa (agua Milli-Q y agua simulada de la salida de una EDAR).

EXPERIMENTAL

Las reacciones fotocatalíticas se llevaron a cabo en un reactor de Pyrex de 1 litro de capacidad, provisto de una lámpara de descarga de mercurio de presión media (Heraeus TQ 150). Como catalizador, se empleó TiO_2 (P25 Degussa). La identificación y cuantificación de los diferentes productos obtenidos en la reacción, se llevó a cabo mediante cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) y el grado de mineralización del contaminante por análisis del carbono orgánico total (TOC). Asimismo, se realizaron ensayos de ecotoxicidad a través de la medida de la inhibición de la bioluminiscencia de la bacteria *Vibrio fischeri*. Las reacciones se llevaron a cabo utilizando dos matrices diferentes, agua Milli-Q y agua simulada de la salida de una EDAR [3].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los experimentos se plantearon siguiendo un diseño factorial completo 2^3. En la tabla 1, se muestra la relación entre los valores de los niveles y los correspondientes valores de las variables.

Tabla 1. Niveles de diseño y su correspondencia de variables.

Nivel	[4-AAA] (mg L^{-1})	[TiO_2] (g L^{-1})	Tipo de agua
-1	5	0,2	Milli-Q
+1	35	1,8	Residual sintética

Con el programa informático Statgraphics 5.0 se obtuvieron las superficies de respuesta a diferentes tiempos de reacción. En general, puede concluirse que para un mismo tiempo de reacción, la degradación fotocatalítica de 4-AAA aumenta al disminuir la concentración inicial de contaminante y al aumentar la concentración de TiO_2. En ambas matrices acuosas se obtienen elevados porcentajes de degradación del fármaco (comprendidos entre 45 y 87% tras 30 minutos de irradiación). Las conversiones alcanzadas con agua simulada son inferiores a las conseguidas con agua Milli-Q, especialmente para concentraciones bajas de 4-AAA.

Las medidas de TOC y ecotoxicidad han permitido comprobar que a medida que transcurre el proceso de degradación del 4-AAA, estos indicadores también disminuyen, demostrando que la vía fotocatalítica es apropiada para la degradación del fármaco 4-acetilaminoantipirina.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Comunidad de Madrid la financiación para este trabajo a través del proyecto "REMTAVARES" (S-2009/AMB/1588) y al Ministerio de Educación y Ciencia por los proyectos CTQ2006-04720 y "CONSOLIDER INGENIO 2010" (CSD2006-44).

BIBLIOGRAFÍA

[1] H.J. De Lange, W. Noordoven, A.J. Murk, M. Lürling, E.T.H.M. Peeters, *Aquat. Toxicol.* 78 (2006) 209–216.

[2] M. J. Gómez, C. Sirtori, M. Mezcua, A. R. Fernández-Alba, A. Agüera, *Wat.Res.* 42 (2008) 2698.

[3] M. Kositzi, I. Poulios, S. Malato, J. Caceres, A. Campos, *Wat. Res.* 38 (2004) 1147.

HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA DE LAS AGUAS DE LAVADO PROCEDENTES DE LA FABRICACIÓN DE PRODUCTOS FITOSANITARIOS

S. Blasco, E. Díaz, Z.M. de Pedro, A.F. Mohedano, J.A. Casas, J.J. Rodriguez

Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, UAM, Cantoblanco, 28049, Madrid,
zahara.martinez@uam.es

INTRODUCCIÓN

La hidrodecloración catalítica (HDC) se presenta como una tecnología prometedora para reducir la toxicidad de efluentes industriales que contienen contaminantes orgánicos clorados. Las reacciones de HDC suelen llevarse a cabo eficientemente en condiciones suaves de presión y temperatura empleando catalizadores soportados, constituidos por metales preciosos como fase activa [1,2].

En este trabajo se ha evaluado la aplicación de la HDC para el tratamiento de las aguas de lavado de una empresa dedicada a la elaboración de productos fitosanitarios.

EXPERIMENTAL

Las reacciones de HDC se realizaron empleando un catalizador de Pd/Al_2O_3 (0,5 % wt., Aldrich) con forma esférica (d_p = 2,8 - 3,2 mm), el cual se caracterizó antes y después de ser usado en reacción mediante isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K, ICP-MS, análisis elemental y quimisorción de CO.

Los experimentos se realizaron en un reactor discontinuo tipo cesta agitado (1 atm, 600 rpm) con alimentación continua de H_2 ($Q(H_2)$: 50 mLN/min), a temperaturas comprendidas entre 30 y 75 ºC La estabilidad del catalizador se evaluó en un ensayo de larga duración (100 h) a 30 ºC y 1 atm, lo que requirió modificar la configuración del reactor, que operó en continuo tanto para la alimentación de la fase gas ($Q(H_2)$: 50 mLN/min) como para la de la fase líquida ($Q_{líq}$: 0,5 mL/min). La identificación y cuantificación de los compuestos organoclorados se realizó mediante HPLC-DAD (Varian). La ecotoxicidad de los efluentes iniciales y finales de reacción se determinó mediante el test estandarizado de inhibición de la bioluminiscencia natural de la bacteria marina *Vibrio fischeri* (ISO 11348-3 (1998)).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las muestras de las aguas de lavado fueron caracterizadas antes de aplicar el tratamiento de HDC. El análisis mediante HPLC-DAD permitió identificar MCPP éster isooctílico, terbutilazina, procloraz y clorpirifos como los compuestos organoclorados más relevantes. La concentración de estos compuestos en las distintas muestras de agua residual varió sensiblemente, oscilando entre 1 y 3 mg/L el MCPP éster isooctílico, 5 y 12 mg/L la terbutilazina, 80 y 200 mg/L el procloraz y de 8 a 22 mg/L el clorpirifos. Los valores de ecotoxicidad inicial de los efluentes se situaron en torno a 30 UT.

Mediante el tratamiento de las aguas de lavado por HDC se consiguió hidrodeclorar e hidrogenar parcialmente los compuestos clorados identificados. En los

ensayos en discontinuo la conversión de los distintos compuestos a las 8 h de reacción aumentó con la temperatura de reacción, aunque en el caso del clorpirifos y el MCPP ester isooctílico dicho aumento resultó poco significativo (Tabla 1). La hidrogenación de los compuestos presentes en las aguas de lavado condujo a la disminución de la ecotoxicidad de los efluentes, los cuales presentaron valores de ecotoxicidad inferiores a 10 UT en todos los ensayos.

Tabla 1. Variación de la conversión (%) de los compuestos identificados con la temperatura de reacción (C_{cat}=2 g/L).

	30 ºC	50 ºC	75 ºC
MCPP ester isooctílico	36	40	41
terbutilazina	17	36	61
Procloraz	22	31	63
Clorpirifos	72	74	77

La Figura 1 muestra la evolución de la conversión de los diferentes compuestos en el ensayo de larga duración (100 h). Una vez alcanzado el estado estacionario, las concentraciones de los compuestos se mantuvieron prácticamente constantes, lo que sugiere una alta estabilidad del catalizador durante la reacción.

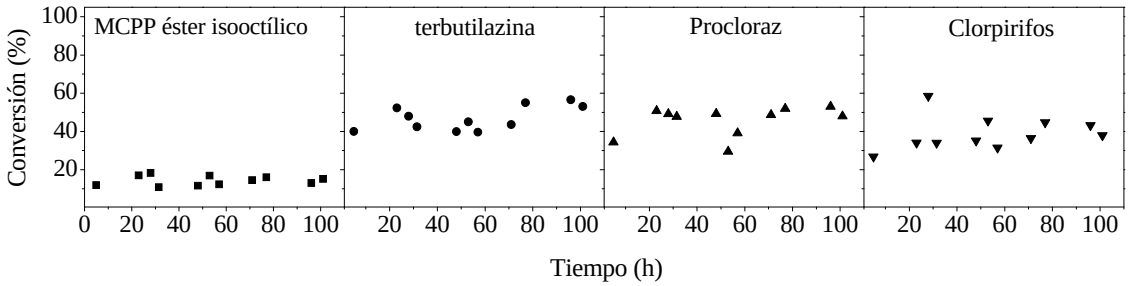


Figura 1. Estabilidad del catalizador Pd/Al_2O_3 durante la HDC de las aguas de lavado (C_{cat}=2 g/L).

Después del ensayo de larga duración el catalizador mostró un aumento del contenido en carbono (del 0,12 al 0,38 %) y una disminución de la dispersión metálica (del 34 al 9 %), lo que sugiere la posible adsorción de compuestos orgánicos presentes en el medio de reacción sobre la superficie del mismo. Esta adsorción parece ocurrir en las primeras horas de reacción, ya que la actividad del catalizador permaneció prácticamente constante a partir de las 5 h de reacción.

Los resultados obtenidos muestran que la HDC supone una alternativa efectiva para la transformación de los compuestos clorados presentes en matrices complejas, logrando una importante reducción de la toxicidad de los efluentes tratados.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la ayuda recibida de la Consejería de Educación de la CM a través del proyecto REMTAVARES (S-2009/AMB-1588).

BIBLIOGRAFÍA

[1] M.A. Keane, *J. Chem. Technol. Biotechnol*. 80 (2005) 1211.
[2] L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodríguez, *Appl. Catal. B: Environ*. 78 (2008) 259.

ESTUDIO DEL EFECTO DEL METAL (Pd, Pt, Rh, Ru) EN LA HIDRODECLORACIÓN DE CLOROMETANOS CON CATALIZADORES SOPORTADOS EN CARBÓN ACTIVO

M. Martin-Martinez, M.A. Alvarez-Montero, J. Bedia, L.M. Gomez-Sainero, J.J. Rodriguez

Sección Departamental de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, Cantoblanco, 28049 Madrid
maria.martin.martinez@uam.es

INTRODUCCIÓN

Los clorometanos son compuestos altamente contaminantes presentes en numerosos efluentes residuales, ya que su uso está muy extendido en la industria. La hidrodecloración catalitíca (HDC) presenta numerosas ventajas frente a otras técnicas disponibles para su tratamiento [1], entre las que cabe mencionar la menor toxicidad de los productos de reacción y las moderadas condiciones de operación (presión y temperatura) a las que transcurre, con el consiguiente ahorro energético.

En trabajos anteriores [2-4] se estudió la HDC en fase gas de monoclorometano (MCM), diclorometano (DCM) y/o cloroformo (TCM) con catalizadores Pd/C, Pt/C, Rh/C y Ru/C, encontrándose diferencias importantes de actividad, selectividad y estabilidad. En este trabajo, se profundiza en el estudio de las propiedades catalíticas de dichos sistemas y del efecto del metal en las mismas.

EXPERIMENTAL

Se prepararon cuatro catalizadores (Pd/C, Pt/C, Rh/C, Ru/C) por impregnación a humedad incipiente, con una concentración de metal del 1% en peso.

Los ensayos de actividad se llevaron a cabo en un reactor tubular de lecho fijo, operando en continuo, conectado a un cromatógrafo de gases dotado con un detector FID. Las condiciones de operación empleadas fueron: presión atmosférica; caudal total: 100 cm^3N/min; concentración inicial de clorometano: 1000 ppm; relación molar H_2/clorometano: 100; tiempo espacial: 0,04-1,73 $kg \cdot h \cdot mol^{-1}$; temperatura de reacción: 150-250°C.

Los catalizadores se caracterizaron, antes y después de su utilización en la reacción, mediante adsorción-desorción de N_2 a 77 K, quimisorción de CO e H_2, difracción de Rayos-X y espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La actividad global de los catalizadores y el TOF (actividad por átomo de metal expuesto) siguen la secuencia Pd>Rh>Pt>Ru en la HDC de DCM, y Pd>Pt>Rh>Ru en la HDC de TCM. Las diferencias de actividad están relacionadas con la naturaleza del metal (densidad de estados no ocupados en el nivel de Fermi) así como con las propiedades electrónicas y geométricas del mismo. La reactividad aumenta de forma importante con el contenido en cloro de la molécula, coincidiendo con otros resultados recogidos en la bibliografía [5]. En todos los casos, la conversión aumenta con el

tiempo espacial y la temperatura de reacción, de acuerdo con los resultados obtenidos en trabajos anteriores [2-4].

Los catalizadores Pd/C y Pt/C poseen una mayor capacidad de hidrodecloración, obteniéndose elevadas selectividades a productos no clorados (>80%) en la HDC de los tres clorometanos (Figura 1). Sin embargo, dicha selectividad disminuye considerablemente en la HDC de TCM con Rh/C y Ru/C. Por otra parte, el catalizador de Pt es altamente selectivo a CH_4 (sólo se detectaron trazas de otros hidrocarburos) y presenta una elevada estabilidad, mientras que con los otros catalizadores se obtiene una mayor diversidad de hidrocarburos (de hasta 4 átomos de carbono) y se observa una desactivación importante durante el transcurso de la operación. La formación de hidrocarburos de más de un átomo de carbono parece estar favorecida por la presencia de especies en estado electrodeficiente, una menor dispersión de la fase activa y una distribución de la misma menos homogénea en los poros del catalizador, lo que parece influir de forma decisiva en la estabilidad del mismo.

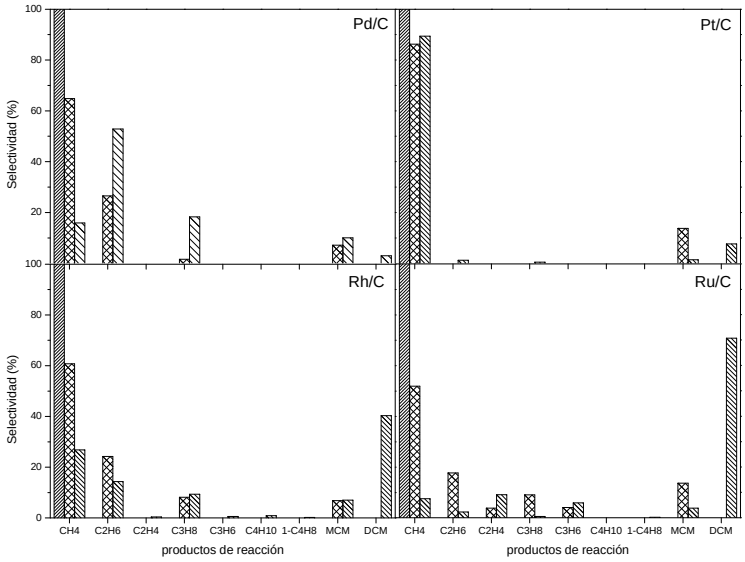


Figura 1. Selectividad a los productos de reacción en la HDC de MCM (▨), DCM (▩) y TCM (▧) con cada catalizador (T=250 ºC; τ=0,8 kg·h/mol)

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la ayuda recibida del MICINN a través del Proyecto CTM2008-04751 y de la beca predoctoral concedida a M. Martín Martínez.

BIBLIOGRAFÍA

[1] C.J. Noelke; H.F. Rase, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 18 (4) (1979) 325

[2] Z.M. de Pedro, L.M. Gomez-Sainero, E. Gonzalez-Serrano, J.J. Rodriguez, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 7760

[3] M.A. Alvarez-Montero, L.M. Gomez-Sainero, M. Martin-Martinez, F. Heras, J.J. Rodriguez, *Appl. Catal. B: Environ.* 96 (2010) 148

[4] M.A. Alvarez-Montero, L.M. Gomez-Sainero, J. Juan-Juan, A. Linares-Solano, J.J. Rodriguez, *Chem. Eng. J.* 162 (2010) 599

[5] T. Mori, K. Hirose, T. Kikuchi, J. Kubo and Y. Morikawa, *J. JPI* 45 (4) (2002) 256

OXIDACIÓN HÚMEDA Y CATALÍTICA DE AGUAS RESIDUALES EMPLEANDO NIQUEL SOPORTADO SOBRE HIDROTALCITA COMO CATALIZADOR

A. Vallet, G. Ovejero†, A. Rodríguez, J. García

Grupo de Catálisis y Procesos de Separación (CyPS), Dpto. Ingeniería Química, Facultad de C. C Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Avda. Complutense s/n, 28040, Madrid, España, govejero@quim.ucm.es

Introducción

Hasta hace relativamente poco tiempo, el vertido a los cauces públicos de las aguas residuales urbanas e industriales, sin depurar o insuficientemente tratadas, era admitido por la mayoría de los gobiernos. Hoy en día, debido por una parte al aumento del volumen de las aguas residuales y, por otra, a la reducción de los caudales de los ríos, y por tanto a la disminución de su capacidad de auto depuración, el tratamiento de todos los vertidos de una manera más eficiente y al menor coste posible es imprescindible, debiéndose cumplir una legislación cada vez más exigente en cuanto a la calidad de las aguas vertidas. En este punto, cabe destacar las directivas básicas de la Unión Europea, como la 91/277/CEE y la 96/61/CEE que hacen referencia al tratamiento de las aguas residuales urbanas y a la prevención y control integrado de la contaminación.

La gran cantidad de desechos producidos por las industrias textiles y de artes gráficas constituyen una preocupante fuente de contaminación debido a la naturaleza cancerígena y refractaria de los compuestos que contiene [1,2]. Las aguas residuales provenientes de estas industrias pueden causar importantes daños medioambientales debido a su color, elevado nivel de carbono orgánico total (COT) y bajas tasas de biodegradabilidad.

En este sentido, el objetivo del trabajo es clarificar la degradación de contaminantes orgánicos, empleando para ello dos aguas residuales (A1 y A2) provenientes de una industria farmacéutica y de pesticidas respectivamente, mediante procesos de WAO y CWAO empleando un catalizador de niquel soportado en hidrotalcita (Ni/HT).

Experimental

Para la síntesis de la hidrotalcita se empleó el método propuesto por K. Yamaguchi y col., 1999. La introducción del niquel en el soporte se llevó a cabo mediante la técnica de impregnación a humedad incipiente, para después someter al material a un proceso de calcinación. Los catalizadores sintetizados fueron caracterizados mediante diversas técnicas (DRX, TEM, SEM, FRX…).

Los experimentos de oxidación fueron realizados en un microreactor autoclave en Hastelloy y de alta presión (C-276 autoclave Engineers) que posee un volumen de 100 mL. El reactor (d.i. 50 mm) está equipado con una camisa calefactora y un agitador.

Se siguió el carbono orgánico total (COT), nitrógeno total (NT) y pH de las aguas residuales para comprobar la efectividad del tratamiento.

Resultados y Discusión

Se estudió la influencia de la temperatura y el efecto de la presencia del catalizador. En la figura 1 se observa que el CWAO se ven favorecido por la temperatura, produciéndose una mayor eliminación del COT al aumentar este parámetro, mientras que el WAO no tiene apenas efecto en la degradación de la materia orgánica, independientemente de la temperatura. Además, la presencia de catalizador favorece notablemente la mineralización de los compuestos nitrogenados presentes en el agua (figura 2). Puede observarse que la temperatura tiene mayor efecto en la eliminación del NT. El catalizador sintetizado mostró una alta estabilidad, no observándose pérdida del metal activo en el medio de reacción, siendo analizado mediante plasma de acoplamiento inductivo (ICP).

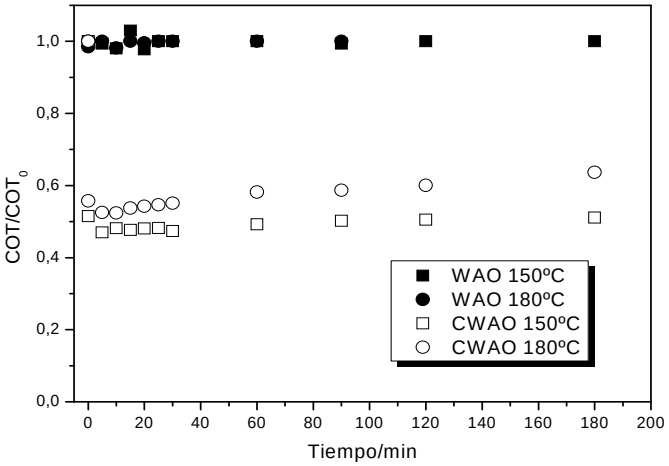


Figura 1.- Influencia de la temperatura en la eliminación del COT con el tiempo de reacción a 50 bar.

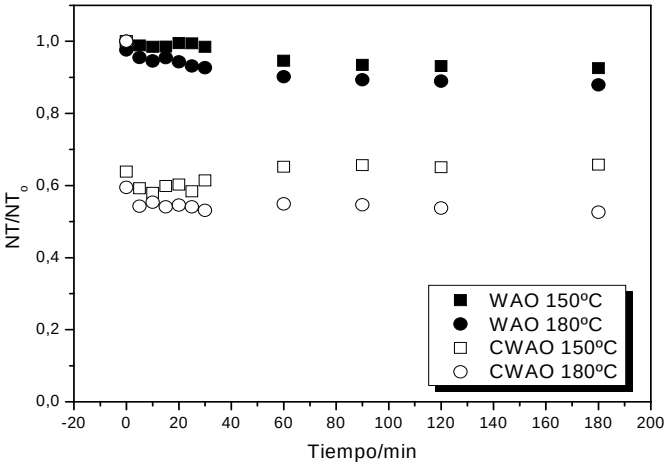


Figura 2.- Influencia de la temperatura en la eliminación del NT con el tiempo de reacción a 50 bar.

Conclusiones

El empleo del catalizador de Ni/HT para la oxidación húmeda de un agua residual industrial mejora tanto la velocidad de reacción, como la eliminación del COT y el NT con respecto al proceso no catalítico, estando además el segundo parámetro favorecido por el aumento de la temperatura de reacción.

Agradecimientos

Esta investigación ha sido financiada por la Dirección General de Universidades e Investigación de la Comunidad de Madrid a través de la red REMTAVARES S-2009/AMB-1588, por el Ministerio de Educación y Ciencia a través de la red CONSOLIDER CSD2006-44 y CTQ2008-02728.

Referencias

[1] Deniz, F.; Saygideger, S.D. (2010); Investigation of adsorption characteristics of Basic Red 46 onto gypsum: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. Desalination: 262, 161-165.

[2] Rajkumar, D.; Song, B.J.; Kim, J.G. (2007); Electrochemical degradation of Reactive Blue 19 in chloride medium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds. Dyes and Pigments: 72, 1-7.

PEROXIDACIÓN CATALÍTICA DE UN COLORANTE COMERCIAL MEDIANTE MATERIALES CARBONOSOS MODIFICADOS

M. Soria-Sánchez[1], M.F.R. Pereira[2], A. Maroto-Valiente[1], J.J.M. Órfão[2] y A. Guerrero-Ruíz[1]

[1] *Dpto. Química Inorgánica y Técnica, Facultad de Ciencias, UNED, 28040, Madrid*
[2] *Laboratório de Catálise e Materiais (LCM), Laboratório Associado LSRE/LCM, Dpto. Engenharia Química, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, Portugal*
msoriasanchez@bec.uned.es

INTRODUCCIÓN

Uno de los principales problemas que se encuentran en la descontaminación de efluentes textiles es la eliminación del color. A este respecto, la oxidación catalítica con H_2O_2 mediante materiales carbonosos constituye una técnica eficaz debido al efecto combinado de la oxidación del compuesto orgánico así como a la adsorción del mismo sobre la superficie de los materiales carbonosos. En este trabajo se ha estudiado la oxidación catalítica con H_2O_2 de un colorante comercial, C.I Reactive Red 241, empleando como catalizadores distintos materiales carbonosos modificados [1].

EXPERIMENTAL

Los materiales carbonosos empleados en los ensayos catalíticos fueron: nanofibras de carbono, CNFs (Pyrograph PR24-HHT-LD), nanotubos de carbono, MWCNT (NANOCYL), grafito de alta superficie, HSAG (TIMREX), y dos carbones activados, Norit GAC 1240 PLUS y un carbón activado de Oleícola El Tejar, AC. Cada uno de los materiales fue tratado con HNO_3, obteniéndose los respectivos materiales oxidados. La caracterización de estos materiales consistió en espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X, XPS, análisis termogravimétricos bajo atmósfera de helio, TGA y medidas área BET. Para el estudio de los ensayos catalíticos se pusieron en contacto en un reactor 800 mg del material carbonoso tamizado (Φ < 0.1 mm) con 370 mL de H_2O_2 1M (pH = 3.5) en la que se habían diluido previamente 200 ppm de C.I reactive Red 241. Todo ello se mantuvo en contacto durante 180 minutos y con una agitación constante de 400 rpm. Se tomaron medidas a diferentes tiempos de la absorbancia de la disolución mediante un espectrofotómetro UV-Vis con una longitud de onda de 542 nm. También se realizaron ensayos en las mismas condiciones pero en ausencia de H_2O_2 para calcular así la capacidad de adsorción de los materiales carbonosos. Finalmente se realizaron test en los que se estudió la descomposición del H_2O_2 con todos los materiales carbonosos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La efectividad de los tratamientos de oxidación con HNO_3 de cada una de las muestras ha podido ser comprobada por los análisis termogravimétricos en helio así como por XPS, en cuales la relación O/C aumenta para cada una de las muestras oxidadas. Este tratamiento de oxidación ha supuesto un incremento de grupos COO

(lactonas, anhídridos y carboxílicos) en la superficie de la mayoría de las muestras, cuya presencia ha podido ser confirmada por el análisis y deconvolución de las regiones O1s y C1s de los espectros XPS. Sin embargo, el tratamiento de oxidación de la muestra MWCNTs ha supuesto un incremento en los grupos C-O.

Como puede observarse en la figura 1, la muestra MWCNTs es la que mayor grado de adsorción y descomposición presenta, seguida del HSAG. Por otra parte, todas las muestras oxidadas presentan menor grado de adsorción y peroxidación del colorante con respecto a las muestras sin oxidar. Este hecho está relacionado con la cantidad de grupos oxigenados en la superficie, los cuales disminuyen la capacidad del H_2O_2 para la oxidación de compuestos [1]. Además, el mayor grado de grafitización de los MWCNTs y del HSAG con respecto a las demás muestras podría estar relacionado con su actividad catalítica en la peroxidación del colorante, ya que debido a su estructura favorecería una menor dispersión de los grupos oxigenados en la superficie [2]. Por otra parte, la mayor actividad catalítica que presentan los ox/MWCNTs respecto al resto de materiales oxidados puede estar relacionada con una menor dispersión de los grupos oxigenados sobre la superficie tubular.

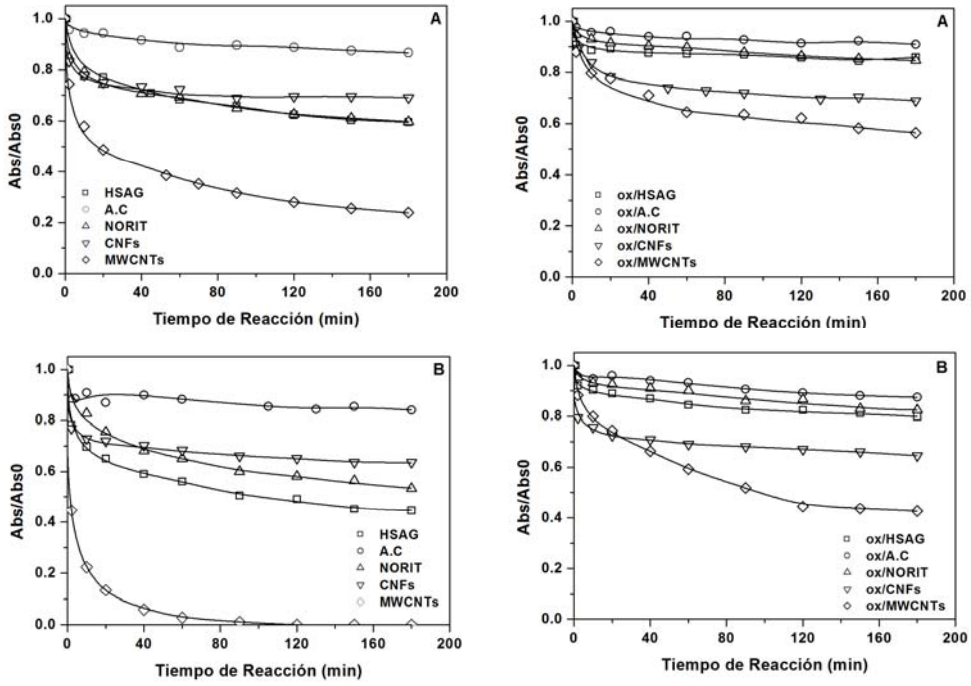


Figura 1. Adsorción (A) y oxidación (B) de C.I. Reactive Red 241 con H_2O_2 mediante los materiales carbonosos originales y oxidados

Agradecimientos

Este trabajo se llevó a cabo en el marco de un proyecto de cooperación de la Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) de Portugal (proyecto NANO/NTec-CA/0122/2007) y el MICINN (proyectos EUI2008-00185 y -00205).

BIBLIOGRAFÍA

[1] V.P. Santos, M.F.R. Pereira, P.C.C. Faria, J.J.M. Órfão, Journal of Hazardous Materials, 162 (2009) 736–742

[2] O. Tarana, E. Polyanskaya, O. Ogorodnikova, V. Kuznetsov, V. Parmon, M. Besson, C. Descorme, Applied Catalysis A: General, 387 (2010) 55-56

Estudio catalítico y cinético de la reducción de nitratos con materiales Pt/MgCuZnAl en reactores semi-continuo y continuo

M.A.Garrido[1], N.Barrabés[2],D. Tichit[3], A. Monzón[1]

[1] *Instituto de Nanociencia de Aragón, Universidad de Zaragoza, C/Mariano Esquillor s/n 50018 Zaragoza (España)*
[2] *Institute of Materials Chemistry, Vienna University of Technology, Getreidemarkt 9, BC 01A32, A-1060 Vienna (Austria)*
[3]*Institut Charles Gerhardt UMR 5253 CNRS/UM2/ENSCM/UM1, Matériaux Avancés pour la Catalyse et la Santé, 8 rue Ecole Normale, 34296 Montpellier Cedex 5(France)*
[1] *mgarrido@unizar.es,* [2] *noe.barrabes@gmail.com*

INTRODUCCIÓN

Se ha demostrado que la optimización del proceso de eliminación de nitratos en aguas naturales de consumo humano requiere un detallado estudio cinéticos que permita elucidar el mecanismo de reacción y por tanto maximizar la selectividad de la reacción a N_2 [1]. Estudios previos [2] indican la necesidad de catalizadores bimetálicos (e.g. Pt-Cu) [2] para la reducción del anión nitrato, con un esquema de reacción de dos etapas, con el ión nitrito como intermedio de reacción y el nitrógeno y amonio como productos finales [3]. En cuanto al efecto del soporte, se ha demostrado [4] el uso de hidrotalcitas (HT) aumenta la actividad y selectividad hacia N_2. Esto está relacionado con la reconstrucción parcial de la estructura HT, de los sólidos una vez calcinados, en contacto con el agua, mediante la intercalación de los aniones nitratos entre las láminas [4]. Por otra parte, el control del pH permite controlar la formación de amonio, el cual afecta a la reacción dependiendo de las propiedades ácido/base del soporte [5]. Con objeto de profundizar en el estudio del efecto del control de pH y del efecto memoria, en este trabajo se estudia una serie de catalizadores de Pt en MgZnCuAl (óxidos mixtos derivados de hidrotalcita), variando la relación Mg/Zn (propiedad básica). Con objeto de cuantificar estos efectos, se ha desarrollado un modelo cinético que tiene en cuenta la desactivación del catalizador.

EXPERIMENTAL

Los catalizadores se han preparado siguiendo el método detallado en [6]. Las muestras han sido caracterizadas por TPR, XRD, BET, TEM, XPS, TG, y reacción test de MBOH. Los ensayos cinéticos se han realizado en un reactor semi-continuo agitado con alimentación de H_2, a presión atmosférica y temperatura ambiente. La concentración inicial de $NO3^-$ es de 100 ppm y la carga de catalizador es de 1 g/l. El pH se regula mediante la adición de CO_2. La evolución de la reacción se sigue en continuo mediante electrodos selectivos y mediante toma de muestras y medidas en un equipo de UV-Visible.

RESULTADOS Y DISCUSSION

Los ensayos de las muestras en la reacción del MBOH mostraron como la presencia de Zn en la hidrotalcita disminuye su basicidad. Este efecto se refleja en un aumento en la

selectividad hacia N_2 al disminuir la basicidad del catalizador [5]. Esta tendencia se observó tanto en las pruebas realizadas en el reactor en continuo como en el semi-continuo [5]. Con el fin de evaluar la influencia de reconstrucción en el comportamiento catalítico de los materiales, el nivel de reconstrucción ha sido evaluado mediante la integración de los picos de XRD correspondientes a la reflexión *003* de la fase hidrotalcita. Los resultados (no mostrados) muestran una relación entre el grado de reconstrucción con la conversión de nitratos y la selectividad a nitrito y amonio. Con un grado mayor de reconstrucción existe una clara tendencia a una mayor conversión de nitratos con una disminución de la formación de nitritos.

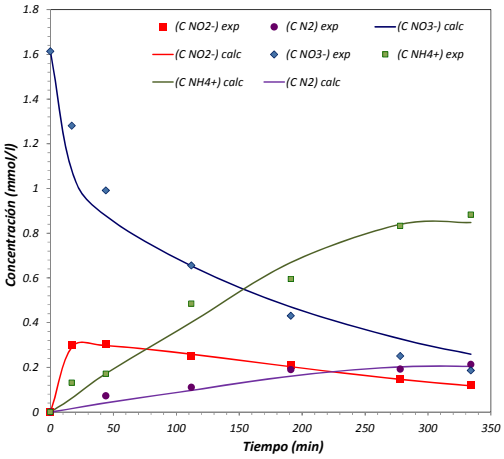


Figura 1. Evolución de la concentración de NO_3^-, NO_2^-, NH_4^+ y N_2.

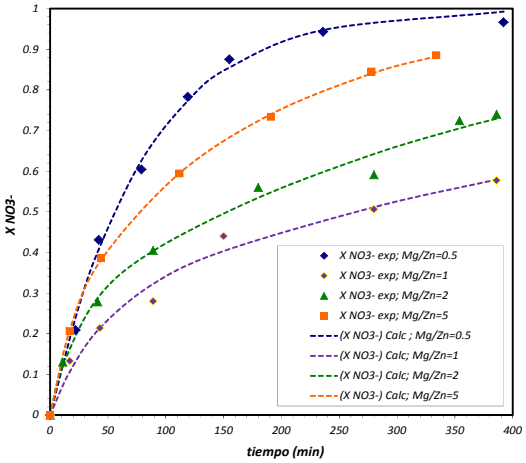


Figura 2. Evolución de la conversión de NO_3^+ para distintas relaciones Mg/Zn.

El estudio cinético de la reacción en reactor continuo refleja que el catalizador sufre desactivación por adsorción parcialmente irreversible de los aniones presentes en el medio de reacción (e.g. NH_4^+). Este efecto se traduce en que los órdenes cinéticos de reacción que se obtienes son muy elevados (>3) y sin significado físico. Sin embargo cuando se utiliza un modelo cinético que tiene en cuenta la desactivación reversible del catalizador, [7], los órdenes cinéticos de las reacciones son 1, y las constantes de desactivación están correlacionadas con la relación Mg/Zn. En la figura 1 se muestra el ajuste obtenido para el catalizador con relación Mg/Zn=5, observándose que el modelo predice bien la evolución de todas las especies. En la Figura 2 se muestra como el efecto de la desactivación es más acusado para la relación Mg/Zn=1 ya que la relación de centros ácidos/básicos de esta muestra la hace más sensible a la desactivación.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación Marie Curie (PIEF-GA-2009-236741–ENVIROCATHYDRO), del MICINN (CTQ 2007-62545/PPQ) y del G.A. (CTP P02/08).

BIBLIOGRAFÍA

[1] N.Barrabés, J. Sá, *Appl. Catal.B: Environmental* (2011) review submitted.
[2] KD.Vorlop, T.Tacke, *Chemie Ingenieur Technik* 61(10) (1989) 836
[3] F. Epron et al. *Journal of Catalysis* 198(2) (2001) 309
[4] A.E. Palomares, J.G. Prato, F. Rey and A. Corma, *Journal of Catalysis*, 221 (2004) 62.
[5] N. Barrabes, A. Dafinov, F. Medina and J.E. Sueiras, *Catalysis Today*, 149 (2010) 341.
[6] N.Barrabés, M.A.Garrido, A. Frare, A. Monzón, D. Tichit, *Catalysis Today* (2011) submitted.
[7] A. Monzón, E. Romeo, A. Borgna, *Chem. Eng. J.*, 94 (2003) 19.

Desarrollo de Nanofibras de Carbón (CNF´s) como Soportes Catalíticos en la Reducción de Nitritos en Agua

M.A.Garrido, S.Armenise, C. Royo, N. Latorre, E. Romeo, A. Monzón

Instituto de Nanociencia de Aragón, Universidad de Zaragoza, C/Mariano Esquillor s/n 50018 Zaragoza (España)
mgarrido@unizar.es

INTRODUCCIÓN

El uso de nanofibras de carbono (CNF´s) como soporte catalítico ha tomado considerables atenciones para su uso en reacciones trifásicas (sólido-gas-líquido), en las cuales las limitaciones de materia y/o energía son aspectos fundamentales a tener en cuenta al momento de diseñar un reactor catalítico [1] y [2]. Los soportes nanocarbonosos presentan ventajas en comparación con los inorgánicos (Al_2O_3, SiO_2, etc.) ya que son mecánicamente resistentes, tiene una gran estabilidad química en medios ácidos y/o básicos, etc. El objetivo de trabajo es el desarrollo de CNFs para su uso como soporte catalítico en las reacciones de reducción selectiva catalítica (RSC) nitritos en aguas. Tras la síntesis, las CNFs se han impregnado con Pt, Pd y/o Pt-Cu y se han aplicado en la reacción de reducción catalítica selectiva de nitratos en agua.

EXPERIMENTAL

El crecimiento de las CNF´s fue realizado por el método de CCVD empleando níquel como metal activo y etano como gas portador de carbono y como soporte (Cordierita/Alúmina/Níquel) [3]. La síntesis de los catalizadores mono ó bimetálicos (Pd1, Pd1-Cu0.4, Pt1-Cu0.4, Pt1-Cu0.4/CNF) se realizó por el método de impregnación a volumen de poro. Después de cada impregnación los catalizadores fueron calcinados en atmosfera inerte (N_2) a 500 ºC durante 2 h y reducidos antes de la reacción a 300 ºC durante 2. Los ensayos de reducción de nitritos fueron realizados en un reactor semi-continuo trifásico de 1 litro de capacidad. Todas las experiencias fueron realizadas en las mismas condiciones: 2 g/l catalizador, H_2/CO_2=1/1, Q_{total}= 500 ml/min, 100 ppm de nitritos inicial. La evolución de la reacción fue medida mediante espectroscopia UV/VIS (Hach Lange Spectrophotometer, DR 2800).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se muestras los resultados de la caracterización realizados mediante TEM (TECNAI F30). La Figura 1.a corresponde a una CNF´s (virgen). Se observó que las CNF´s sintetizadas presentaron alta homogeneidad (30-50nm), con estructura tipo "fishbone". La figura 1.b corresponde al catalizador Pd1Cu0.4/CNF´s, donde el metal Pd presenta un tamaño medio de partícula de 2,5 nm. Para el caso del Pt1/CNF´s (imagen c), se puede apreciar, que el tamaño de partícula parece estar dividido en una distribución bi-modal con partículas con tamaño promedio 1,5 nm y 3,0 nm. El catalizador platino promovido con cobre (Pt1Cu0.4/CNF´s) presenta tamaños de

partículas pequeños <1,5nm y buena dispersión del catalizadores. Adicionalmente, en el caso de las partículas aisladas de tamaño superior a 3 nm, el análisis por EDX (*no se muestran*), revela la formación de una posible aleación entre platino y el cobre, aunque también se ha reportado en estos sistemas estructuras de tipo "core-shell" (no fue visto).

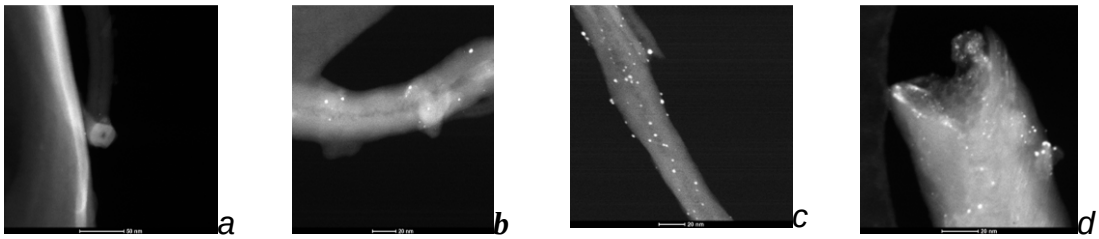
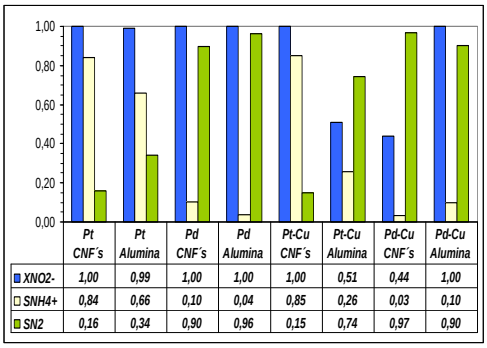


Fig. 1. Análisis TEM para a) CNF´s sin impregnarr; b) Pd-Cu/CNF´s; c) Pt/CNF´s y d) Pt-Cu/CNF´s

Los catalizadores mono metálicos: Pd1/CNF´s y Pt1/CNF´s resultaron ser más activos que los catalizadores bi-metálicos para la SRC de nitritos. La incorporación del Cu afecta a la reacción disminuyendo la actividad catalítica en ambos catalizadores bimétalicos, en relación al catalizador monometílico. Respecto a la selectividad a productos, los mejores resultados se obtienes para los catalizadores de Pd, tanto monometílico como bi-metálico: S_{N2}= 0.9 (Pd) y 0.97 (Pd-Cu) con una X_{NO2}^-=0.9. En el caso del Pt, la presencia del Cu no afecta a la selectividad, y en ambos casos se obtienen altas selectividades hacia el producto no deseado (NH_4^+) (S_{NH4}^+=0.84 para X_{NO2}^-= 1).

Comparando dos soportes diferentes, los mejores resultados en cuanto a la actividad catalítica son para los catalizadores: Pt-Cu/ CNF´s y Pd-Cu/Al_2O_3. Se observa una disminución de la actividad catalítica y conversión a nitrito para el caso del catalizador Pt-Cu/Al_2O_3 que no se da para el caso de las CNF´s. Para todos los casos de catalizadores (mono y bi-metálicos) y tipos de soportes (alumina y CNF´s) los catalizadores con mejores resultados de selectividad a nitrógeno se dan para el caso del Pd, siendo el mejor dentro de los catalizadores mono metálicos el Pd-Al_2O_3 y para el caso de catalizadores bi-metálicos el Pd-Cu/ CNF´s (Ver figura 2).



	Pt CNF´s	Pt Alumina	Pd CNF´s	Pd Alumina	Pt-Cu CNF´s	Pt-Cu Alumina	Pd-Cu CNF´s	Pd-Cu Alumina
XNO2-	1,00	0,99	1,00	1,00	1,00	0,51	0,44	1,00
SNH4+	0,84	0,66	0,10	0,04	0,85	0,26	0,03	0,10
SN2	0,16	0,34	0,90	0,96	0,15	0,74	0,97	0,90

Fig. 2. $X_{nitrito}$ y $S_{productos}$ para distintos catalizadores a $r_{eacción}$=60 min.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la ayuda financiera del MICINN, proyecto CTQ 2007-62545/PPQ, y del Gobierno de Aragón, proyecto CTP P02/08.

BIBLIOGRAFÍA

[1] Olívia Salome, G. P. Soares, R. Pereira. *Ind. Eng. Chem*. (2010) 49, 7183–7192
[2] J. Kumar Chinthaginjalaa, J. Hendrik Bitter, L. Lefferts. *Applied Catalysis A: General* 383 (2010) 24–32
[3] S. Armenise, M. Nebra, E. García-Bordejé, A. Monzón. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 175, (2010) 483-486

Reducción Catalítica Selectiva de Nitratos en Agua con Catalizadores de Pd-Cu/Al_2O_3: Optimización de la Operación.

M.A. Garrido[1], O.Sanz[2], F.J. Echave[2], I.Velasco[2], M. Montes[2], A. Monzón[1]

[1] *Instituto de Nanociencia de Aragón, Universidad de Zaragoza, C/Mariano Esquillor s/n 50018 Zaragoza (España)*
[2] *Departamento de Química Aplicada Universidad del País Vasco. Paseo Manuel Lardizabal 3, 20018 San Sebastián (España))*
mgarrido@unizar.es

INTRODUCCIÓN

La Organización Mundial de la Salud (OMS) ha establecido como valores máximos admisibles de compuestos nitrogenados en aguas potables en 50 mg/l, 0,1 mg/l y 0,5 mg/l para NO_3^-, NO_2^- y NH_4^+ respectivamente, debido a los problemas de la ingesta de estos compuestos en la salud [1]. Continuando con estudios previos de investigación [1] y [2], el presente trabajo se centra en la optimización y estudio de las variables influyentes para el proceso de reducción selectiva catalítica (RSC) de nitratos en un reactor semi-continuo trifásico, para el catalizador Pd-Cu/Al_2O_3, con el objeto de obtener una alta conversión a nitrato y selectividad a nitrógeno.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se realizó la síntesis de los catalizadores Pd(1;0,75;0,5;0,25)Cu0,4/ Al_2O_3 por el método de impregnación a volumen de poro, impregnado en primer lugar la sal de $Cu(NO_3)_2$ y después la de $Pd(NO_3)_2$. Tras cada impregnación, el sólido se seca a 100ºC y se calcina a 500ºC durante 2 h. El catalizador se reduce a 250 ºC antes de la reacción.

La reacción trascurrió en un reactor semi-continuo de 1 litro en condiciones normales de operación, siguiendo el protocolo experimental y de medida descrito en [3]. El catalizador fresco y recuperado se caracterizó por distintas técnicas: TPR, FTIR, XRD, XPS, TEM, y medida de la isoterma de adsorción.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos se resumen en los siguientes puntos:

i) Al aumentar la carga de Pd se produce un incremento de la conversión de nitratos y nitritos para un tiempo de reacción dado (i.e. se alcanza una X_{NO3-}=0,99 a los 60, 160, y 260 min. de reacción para el Pd1, Pd0.75 y Pd0.5 respectivamente). Para el Pd0.25 la actividad catalítica decrece drásticamente ($X_{nitrato\ máx.}$= 0,83 a los 470 min). Sin embargo, la carga metálica no afecta a la selectividad hacia NH_4^+ y N2.

ii) El aumento de conductividad del agua, debida a la presencia de iones Ca^{+2}, Mg^{+2}, Cl^{-1} y SO_4^-, produce una disminución de la actividad catalítica debido a la competencia de adsorción entre iones y también, por envenenamiento del catalizador debido a estos iones.

iii) El aumento del caudal de H_2 por encima de 900 ml/min produce un incremento de la S_{NH4}^{+} y. Sin embargo operando por debajo de 160 ml/min hay un descenso de la actividad catalítica debido al descenso de H_2 disuelto en agua.

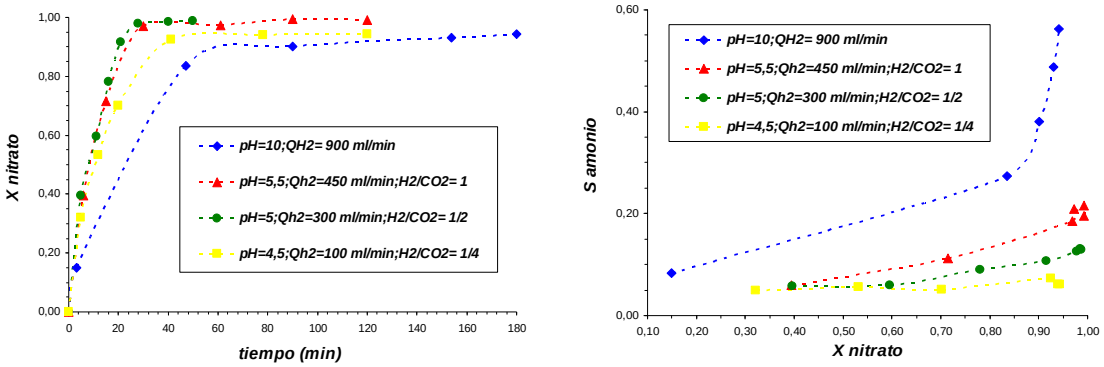


Figura1. Efecto del pH en la evolución de la X_{NO3-} (Fig. 1a) y S_{NH4+} (Fig. 1b).

iv) La variación del pH durante la reacción, afecta la actividad catalítica y a la selectividad de los productos. Al disminuir el pH, el aumento de la acidez desfavorece la formación de amonio y por tanto el efecto inhibidor de este catión al adsorberse sobre la superficie del catalizador. Cuando se utiliza CO_2 para regular pH, se ha encontrado que la relación (vol/vol) H_2/CO_2 =1/4 es la que optimiza el proceso (Figura 1a y 1b) en cuanto a conversión y selectividad.

v) la carga óptima de catalizador en el reactor es de 1 g/l.

vi) la etapa de pre-reducción en el reactor, previa a la reacción, no influye en la actividad catalítica ni en la selectividad a los productos.

vii) Los sucesivos ciclos de operación muestran que el catalizador sufre un proceso de desactivación por adsorción irreversible de NH_4^{+}.

A partir de este estudios se ha desarrollado un modelo cinético que incluye el efecto de la desactivación del catalizador. Este modelo permite la simulación del reactor semi-continuo para cuantificar el efecto de las variables de operación estudiadas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la ayuda financiera del MICINN (becas FPU de F.J.Echave y FPI de I.Velasco y M.A. Garrido; CTQ 2007-62545/PPQ), del G. A (CTP P02/08), del GV (CTP08-02) y de la UPV/EHU (GIU07/63 y "Ayuda de especialización de investigadores doctores en la UPV/EHU" de O.S.).

BIBLIOGRAFÍA

[1] Ulf Prüsse, M. Hähnlein, J. Daum, Klaus-Dieter Vorlop. *Catalysis Today* 55 (2000) 79–90

[2] A. E. Palomares, C. Franch, A. Corma. *Catalysis Today* 149 (2010) 348–351

[3] N.Barrabés, M.A.Garrido, A.Frare, A.Monzón, D. Tichit, *Catalysis Today* (2011) submitted.

TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS CON TRICLOSAN MEDIANTE REACTIVO FENTON

M. Muñoz, Z.M. de Pedro, J. Ponce, J.A. Casas, J.J. Rodriguez

Ingería Química, Fac. de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, 28049, Madrid
macarena.munnoz@uam.es

INTRODUCCIÓN

Los contaminantes emergentes son compuestos presentes en numerosos fármacos y productos de cuidado personal como jabones, cosméticos, etc. Su extendido uso favorece su vertido al medio acuático, lo que representa un riesgo para la salud y el medio ambiente ya que son tóxicos, persistentes y bioacumulables. El triclosán (5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi)fenol) es un bactericida incluido dentro de este grupo de contaminantes cuya presencia en las aguas residuales, incluso en bajas concentraciones, supone un riesgo ya que puede dar lugar a la formación de dioxinas por descomposición fotocatalítica [1]. Entre las posibles técnicas para su eliminación, el reactivo Fenton se presenta como una alternativa interesante, ya que se trata de uno de los Procesos de Oxidación Avanzada (POA´s) más efectivos y económicos [2].

El objetivo del presente trabajo es analizar la influencia de las condiciones de operación en la eliminación de triclosán mediante reactivo Fenton evaluando la eficacia del proceso en términos de reducción de la ecotoxicidad del agua tratada.

EXPERIMENTAL

La oxidación de triclosán (10 mg/L) mediante reactivo Fenton se llevó a cabo en un reactor de vidrio tipo tanque agitado de 500 mL. La temperatura y la velocidad de agitación (700 rpm) fueron controladas mediante una placa agitadora/calefactora con un termopar acoplado y el pH se ajustó a 3 con HNO_3 (0,1 M) en todas las reacciones. Se utilizó una baja dosis de hierro (1 mg/L) con el objetivo de poder analizar la naturaleza de los intermedios y la cinética de la reacción. Se analizó la influencia de la dosis de H_2O_2 en la evolución de la reacción a 25, 35 y 50 ºC, para lo cual ésta se varió entre el 20 y el 100 % de la cantidad estequiométrica (5-25 mg/L) necesaria para oxidar completamente el triclosán a CO_2 y H_2O.

Los intermedios de reacción fueron analizados y cuantificados mediante HPLC, CG/MS y cromatografía iónica. El contenido en carbono orgánico total de las muestras se determinó mediante un analizador de carbono (Shimadzu) y la ecotoxicidad de la disolución inicial de triclosán y de los efluentes de reacción fue analizada mediante un ensayo estandarizado (ISO 11348-3).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En todos los casos el triclosán fue completamente oxidado por el reactivo Fenton. El incremento de temperatura y de la dosis de H_2O_2 provocó un aumento importante de la velocidad de reacción, alcanzándose la eliminación completa del contaminante en menos de 5 min cuando se emplearon las condiciones de operación más severas (50 ºC y dosis estequiométrica de H_2O_2).

La evolución de la concentración de triclosán se ajustó a un modelo de primer orden. En la Tabla 1 se recogen los valores de las constantes cinéticas y los coeficientes de correlación (r^2) obtenidos en las diferentes condiciones estudiadas. A partir de las constantes cinéticas obtenidas con la concentración estequiométrica de agua oxigenada se obtuvo una energía de activación de 26,5 kJ/mol.

Los principales intermedios aromáticos detectados en la oxidación de triclosán fueron la hidroquinona de triclosán y el 2,4-diclorofenol, aunque también se detectaron trazas de clorocatecoles y diclorobencenodioles. La oxidación de dichos compuestos, con la consiguiente liberación de cloro y apertura del anillo aromático, condujo a la formación de diversos ácidos orgánicos de cadena corta: maleico, malónico, oxálico, acético y fórmico. En los primeros instantes del proceso de oxidación se obtuvieron pequeños descuadres en los balances de carbono y cloro (~10 %) probablemente debido a los diclorobencenodioles y clorocatecoles que no pudieron ser cuantificados. Tras estos momentos iniciales, se alcanzó un cumplimiento de dichos balances superior al 95 % al oxidarse los compuestos aromáticos a ácidos orgánicos de cadena corta y cloruro.

La naturaleza bactericida del triclosán hizo que la disolución inicial presentara una elevada toxicidad (EC_{50} = 0,25 mg/L). La evolución de la ecotoxicidad a lo largo de la reacción estuvo fundamentalmente condicionada por la presencia de triclosán en el medio, aunque los intermedios aromáticos también contribuyeron significativamente a la misma, ya que las unidades de toxicidad obtenidas a lo largo del proceso fueron superiores a las esperadas para la concentración de triclosán residual (Figura 1). No obstante, todos los intermedios fueron eliminados, incluso en las condiciones de concentración de agua oxigenada inferiores a la estequiométrica, dando lugar a ácidos orgánicos de cadena corta, que no presentaron ecotoxicidad.

Tabla 1. Parametros cinéticos ($H_2O_{2\ esteq}$/1 mg/L Fe)

T (ºC)	k (min^{-1})	r^2
25	0,298	0,939
35	0,378	0,987
50	0,675	0,936

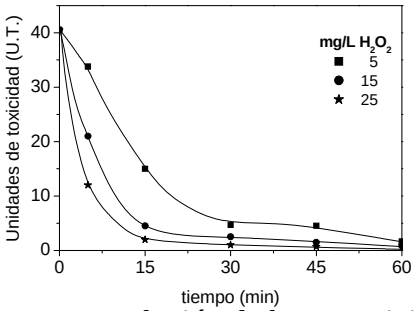


Figura 1. Evolución de la ecotoxicidad durante la oxidación de triclosán (35 ºC).

En conclusión, el proceso Fenton es efectivo para la eliminación de triclosán incluso en las condiciones de operación menos severas. Los compuestos intermedios formados durante la reacción no son refractarios al proceso, pudiéndose reducir la ecotoxicidad del agua tratada en más de un 95 %.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la ayuda recibida del MICINN a través del proyecto CTQ2010-14807y de la Comunidad de Madrid a través del proyecto REMTAVARES S-2009/AMB-1588. M. Muñoz agradece al Ministerio de Educación la concesión de su beca FPU.

BIBLIOGRAFÍA

[1] D. E. Latch, J. L. Packer, W. A. Arnold, K. Mcneill. J. Photochem. Photobiol., A 158 (2003) 63-66.
[2] E. Neyens, J. Baeyens, J. Hazard. Mater. B98 (2003) 33–50.

APLICACIÓN DEL PROCESO FENTON A ALTA TEMPERATURA AL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

G. Pliego, J.A. Zazo, S. Blasco, J.A. Casas, J.J. Rodriguez

Universidad Autónoma de Madrid, Ctra. Colmenar Km. 15, 28049, Madrid
gema.pliego@uam.es

INTRODUCCIÓN

La necesidad de desarrollar soluciones técnicas capaces de cumplir con los cada vez más exigentes límites de vertido de aguas residuales industriales o que permiten el reciclaje o la reutilización del agua, dirigen los esfuerzos en investigación bien hacia la aplicación de nuevos tratamientos o hacia la intensificación de los ya disponibles. El proceso Fenton constituye una alternativa de tratamiento para una amplia variedad de efluentes industriales [1]. Este proceso implica la generación de radicales •OH a partir de la descomposición catalítica del H_2O_2 por medio de Fe^{2+} en medio ácido.

La aplicación del proceso Fenton al tratamiento de aguas residuales industriales ha sido, hasta ahora, limitada debido a los altos requerimientos tanto de H_2O_2, lo que supone un elevado coste de operación, como de hierro, que implica la generación de importantes volúmenes de lodos de $Fe(OH)_3$ tras la etapa de neutralización previa a su vertido. Recientes estudios [2] han puesto de manifiesto la viabilidad de operar a altas temperaturas, aumentando significativamente la velocidad de reacción y el grado de mineralización, y reduciendo las dosis de H_2O_2 y Fe^{2+} necesarias. El objetivo de este trabajo es estudiar la viabilidad del proceso Fenton a alta temperatura para el tratamiento de aguas residuales industriales procedentes de una planta de productos fitosanitarios.

EXPERIMENTAL

Los experimentos se realizaron en un reactor encamisado tipo tanque agitado que opera en discontinuo. La velocidad de agitación se fijó en 200 rpm y el volumen de reaccción fue 500 mL. Se operó a 120 ºC y pH 3. Se realizaron ensayos con 10 y 100 mg/L de catalizador (Fe^{2+}), variando la dosis de oxidante (H_2O_2) entre el 20% y el 100% de la cantidad estequiométrica con respecto a la DQO (2,12 gH_2O_2/gDQO).

La evolución del proceso se siguió a través de la DQO y COT remanente, a vonversión completa de H_2O_2. De esta forma se evitan interferencias en la medida de DQO, que se llevó a cabo con dicromato potásico siguiendo el método ISO 6060. Por su parte, el COT se determinó mediante un analizador de COT.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El aumento de la dosis de oxidante implica mayores reducciones de DQO y COT (Figura 1). Como se aprecia en esta figura, empleando la cantidad estequiométrica de H_2O_2 y 10 mg/L de catalizador, es posible reducir la DQO en un 74%, hasta 1700 mg/L, valor inferior al límite de vertido a la red de integral de saneamiento establecido por la Comunidad de Madrid (Ley 10/1993).

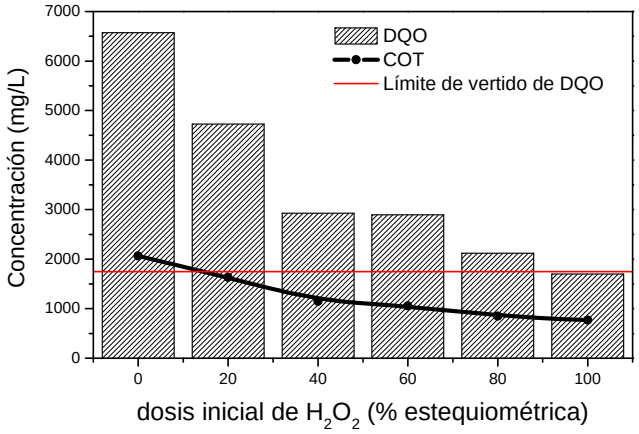


Figura 1. Influencia de la dosis de H_2O_2 (referida a la estequiométrica) en la evolución de DQO y COT. (Cond. operación: pH=3; T=120ºC; [Fe^{2+}]=10mg/L)

Con respecto a la dosis de catalizador, un aumento de la concentración de Fe^{2+} hasta 100 mg/L no influyó en la eficiencia del proceso en términos de reducción de COT y DQO, si bien la velocidad de reacción aumenta significativamente. En estas condiciones y empleando la cantidad estequiométrica de H_2O_2, la evolución del COT con el tiempo se ha ajustado a un modelo cinético descrito en un trabajo previo [2] (Esquema 1). La tabla 1 recoge los valores obtenidos para las constantes cinéticas obtenidas.

Esquema 1. Ruta de mineralización propuesta.

$$COT = COT_A + COT_B + COT_C$$

$$H_2O_2 \xrightarrow[k_5]{Fe^{2+}} HO\cdot_x$$

$$COT_A + HO_x\cdot \xrightarrow{k_1} COT_B \xrightarrow{+\ HO_x\cdot \quad k_3} COT_C$$

$$COT_A \xrightarrow{k_2} CO_2 \qquad COT_B \xrightarrow{k_4} CO_2$$

Tabla 1.Valores de las constantes cinéticas modeladas ($L^2 \cdot mg^{-2} \cdot min^{-1}$)

$k_1 \cdot 10^{-8}$	k_2	k_3	$k_4 \cdot 10^{-8}$	k_5 (min^{-1})	r^2
1,27	≈0	≈0	1,88	0,089	0,99

Los resultados sugieren que prácticamente no existen compuestos refractarios en estas aguas, por lo que mayores dosis de H_2O_2 podrían conducir a reducciones más altas de DQO. No obstante, como se ha indicado el empleo de la cantidad estequiométrica permite alcanzar el objetivo en principio propuesto.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la ayuda recibida del MICINN a través del proyecto CTQ2008-03988/PPQ CTQ2010-14807 y de la Comunidad de Madrid a través de los proyectos REMTAVARES S-2009/AMB-1588 y CCG10-UAM/AMB-5876. G. Pliego agradece al MICINN la concesión de su beca FPI.

BIBLIOGRAFÍA

[1] P. Bautista, A.F. Mohedano, J.A. Casas, J.A. Zazo, J.J. Rodríguez, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*10 (2008) 1323.
[2] J.A. Zazo, G. Pliego, S. Blasco, J.A. Casas, J.J. Rodríguez, *Ind. Eng. Chem. Res.*50 (2011) 866.

HIDRODECLORACIÓN DE 4 –CLOROFENOL EN DISOLUCIÓN ACUOSA EMPLEANDO CATALIZADORES BASADOS EN NANOPARTÍCULAS DE PALADIO

J. A. Baeza, L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.J. Rodríguez

Sección de Ingeniería Química. Universidad Autónoma de Madrid. Ctra. Colmenar, km 15. 28049. Madrid
josealberto.baeza@uam.es

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la búsqueda de catalizadores más eficientes basados en metales nobles ha conducido al estudio de cómo el diámetro medio y distribución de tamaños de partícula de la fase activa influye en la actividad catalítica en distintos tipos de reacciones. De este modo, es ampliamente conocido que las variaciones de tamaño de las nanopartículas metálicas producen cambios en la actividad [1].

En el ámbito del tratamiento de aguas contaminadas con compuestos organoclorados, la hidrodecloración (HDC) ha emergido como una técnica de especial interés dadas sus ventajas, entre las que cabe destacar su capacidad para disminuir la toxicidad de los compuestos de partida, el empleo de condiciones suaves de presión y temperatura y su efectividad para un amplio intervalo de concentraciones. La selección del sistema catalítico es crucial para el desarrollo de la HDC y en la actualidad no existe consenso en la bibliografía sobre cómo el tamaño de partícula afecta a la actividad catalítica [2]. En el presente trabajo, se llevó a cabo la síntesis coloidal controlada de nanopartículas de Pd con el objeto de estudiar la influencia del tamaño y distribución de partícula en la actividad catalítica en HDC de 4-clorofenol en fase acuosa.

EXPERIMENTAL

La síntesis coloidal controlada de nanopartículas de Pd se realizó en un medio de reacción mezcla de disolución de H_2PdCl_4 ($2\cdot10^{-3}$ M), polivinilpirrolidona (PVP/Pd = 5-40 mol/mol) y metanol (10-55 %, v/v). La mezcla se introdujo en un matraz conectado a un condensador Liebig a reflujo durante 3 horas a 358 K. Las nanopartículas sintetizadas fueron caracterizadas por microscopía electrónica de transmisión (TEM) de 400 kV, obteniéndose medidas de diámetros medios e histogramas de distribución de tamaños.

La reacción de HDC de 4-clorofenol en fase acuosa (100 $mg\cdot L^{-1}$) se llevó a cabo en un reactor encamisado tipo slurry con control de temperatura (303-323 K) empleando un caudal de 50 mL $N\cdot min^{-1}$ de H_2. Las suspensiones de nanopartículas de Pd que fueron utilizadas como sistema catalítico presentaron una concentración entre $1,2\cdot10^{-3} g\cdot L^{-1}$ y $2,45\cdot10^{-3} g\cdot L^{-1}$. Para evaluar la actividad catalítica, se determinó la concentración de 4-clorofenol y fenol a través de HPLC/DAD.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las condiciones empleadas en la síntesis coloidal controlada dieron lugar a suspensiones de nanopartículas con diferente tamaño medio y dispersión de tamaños. Respecto al agente protector, un aumento de la relación molar PVP/Pd provocó un descenso significativo en el tamaño medio y en la dispersión, alcanzando el valor mínimo de 3.10 nm y 0,57 nm, respectivamente, para una relación molar PVP/Pd de 35 mol/mol y metanol 10 % (v/v). El aumento de la relación molar PVP/Pd conduce a la formación de una estructura micelar sobre las partículas metálicas que limita su crecimiento.

El aumento en la proporción de metanol en la síntesis del 10 al 40 % (v/v) provocó una disminución del tamaño medio de partícula y de la dispersión. En este intervalo la mayor concentración de reductor da lugar a una mayor velocidad de reacción que favorece la formación de más núcleos de crecimiento. Con una concentración de alcohol del 40 % (v/v) se obtuvo un tamaño de partícula de 3,81 nm y una dispersión de 0,83 nm (PVP/Pd: 20 mol/mol). El empleo de concentraciones más altas de metanol no condujo a una reducción adicional en el tamaño de partícula por dificultar la dispersión de la disolución de H_2PdCl_4.

Todos los catalizadores preparados presentaron una alta actividad en la HDC de 4-clorofenol, alcanzándose el 100 % de conversión en un máximo de 4 horas. En todos los casos el único producto de reacción detectado fue fenol. Con el objeto de estimar la actividad catalítica de los distintos catalizadores, se empleó el método de velocidades iniciales. Los datos obtenidos mostraron una relación inversamente proporcional entre la actividad catalítica y el tamaño de partícula. Así, los sistemas catalíticos con un menor tamaño de partícula presentaron un valor superior en la relación superficie/volumen, por lo que la superficie específica accesible del catalizador es mayor, pero también una mayor actividad por unidad de superficie.

Se propuso un modelo cinético de pseudo-primer orden englobando tanto la conversión de 4-clorofenol como la aparición de fenol. Este modelo fue probado con dos catalizadores con tamaños medios de partícula diferentes. Se calcularon energías de activación aparente de 99,97± 0,50 kJ/mol y 37,08 ± 0,30 kJ/mol, para los catalizadores con diámetros medios de 10.86 nm y 12.90 nm, respectivamente.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo del MICINN (CTQ2009-09983) y de la Comunidad Autónoma de Madrid (CCG10-UAM/AMB-5521 y REMTAVARES S-2009/AMB-1588). Asimismo, J.A. Baeza desea agradecer al MICINN su apoyo a través de la concesión de una beca predoctoral (BES-2010-030059).

BIBLIOGRAFÍA

[1] R. Narayanan, M.A. El-Sayed, Top. Catal. 47 (2008) 15-21.

[2] A.Y. Stakheev, I.S. Mashkovskii, G.N. Baeva, N.S. Telegina, Russ. J. Gen. Chem. 80 (2010) 618-629.

Influencia del soporte para los catalizadores Pt,Pd/Ce_xZr_yO en la hidrogenación de nitratos en agua

N.Barrabés[1], M.A.Garrido [2], A. Monzón[2], K.Föttinger[1], A. Urakawa[3]

[1] *Institute of Materials Chemistry, Vienna University of Technology,Getreidemarkt 9, BC 01A32, A-1060 Vienna (Austria)*
[2] *Instituto de Nanociencia de Aragón, Universidad de Zaragoza, C/Mariano Esquillor s/n 50018 Zaragoza (España)*
[3] *Instituto de Investigación Química de Catalonia (ICIQ), Avinguda Països Catalans 16, 43007 Tarragona, (España)*
noe.barrabes@gmail.com

INTRODUCCIÓN

El uso de catalizadores monometálicos en la reacción de hidrogenación de nitratos ha sido menormente estudiada en comparación con catalizadores bimétalicos [1]. Strukul y colab. [2] demostraron que los catalizadores de Pd soportados en óxidos reducibles presentan una elevada actividad en la reducción de nitratos, directamente relacionada con las propiedades redox de este tipo de materiales. Posteriormente, se estudiaron materiales como SnO_2, TiO_2 o CeO_2, corroborando el trabajo previo [1]. Sin embargo, este tipo de materiales presentan una escasa selectividad hacia nitrógeno, debido principalmente a una elevada formación de amonio. En estos casos, el empleo de CO_2, como tampón, para el control del pH (vinculado a la formación de amonio), no es posible debido a un envenenamiento de los centros activos de la superficie por carbonatos. Barrabés y colab. [3] mostraron como modificando la CeO_2 mediante fluoración era posible regular las propiedades ácido base del material y controlar la formación de pH. Siguiendo con esta idea, se han preparado materiales de $Ce_xZr_yO_z$ variando la relación Ce/Zr para el estudio de la influencia en la basicidad y su resistencia a envenenamiento frente al CO_2 con el objetivo disminuir la producción de amonio. Al mismo tiempo, se ha comparado el empleo de dos metales nobles (Pt o Pd) como fase activa catalítica en estos materiales en la reacción de desnitrificación.

EXPERIMENTAL

Los materiales $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ han sido preparados mediante el método de combustión. Las cantidades correspondientes de las sales: $Ce(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$, $ZrOCl_2{\cdot}8H_2O$ y Plurónico P123 fueron disueltas en etanol, con diferentes relaciones molares Ce/Zr (desde x= 0.2 a 0.8). Una vez que se obtiene una mezcla homogénea, está se introduce en la mufla precalentada a 400ºC durante 4h, llevándose a cabo la combustión de la disolución para formar el sólido CeZrO. A continuación, éste se impregna, por humedad incipiente con la disolución (EtOH) del metal noble (Pt oPd) en al 0.5% en peso. Una vez secado (12h a 100ºC), la muestra se calcina a 300ºC durante 2 horas. Todos los materiales fueron caracterizados mediante diferentes técnicas (TPR, TPD-CO_2, XRD, BET, TEM, IR). Posteriormente, se realizaron los ensayos catalíticos para la reducción de nitratos utilizando un reactor semi-continuo trifásico con las condiciones de operación descritas en [4].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de caracterización (XRD) muestran la formación completa de $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ "solid-solution" sin segregación de fases en todas las muestras (0.2<X<0.8).Estos materiales presentan una gran capacidad "redox", la cual varía en función del porcentaje de ZrO_2 intercambiado. Este hecho se refleja en las diferencias de área superficial (BET) y en sus perfiles de reducción en presencia de hidrógeno (TPR). Los análisis de TPD-CO_2 revelan que la variación de basicidad en la muestras no es linealmente dependiente a la relación Ce/Zr, como se puede observar en la Figura 1a. La muestras Ce/Zr=0.6 y Ce/Zr=0.4 presentan una menor basicidad respecto a las otras. Estas diferencias en los materiales afectan a la interacción con el metal noble incorporado, como se puede observar en la Figura 1b.

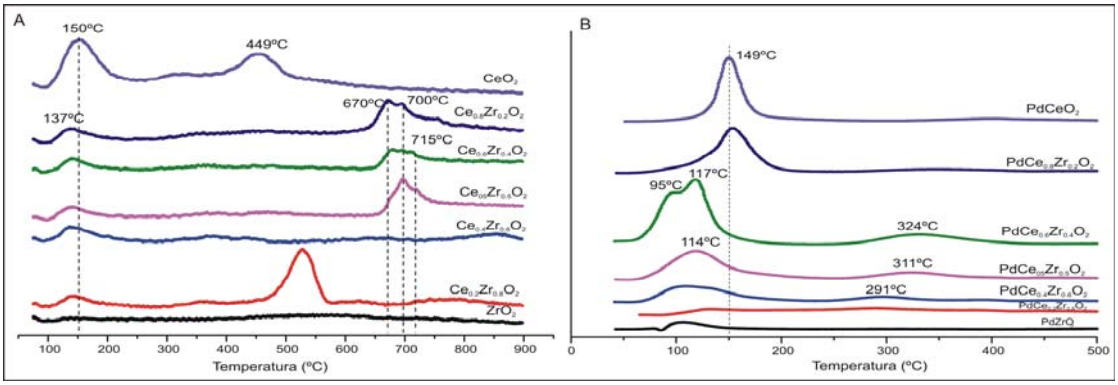


Figura 1.Resultados de caracterización: A) TPD-CO_2 estudio de las muestras $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ (0<X<1); B) TPR de los catalizadores impregnados con 0.5%wt Pd

Estas diferencias en la interacción y propiedades ácido-base se reflejan en la diferente actividad catalítica obtenida en la reacción de hidrogenación de nitratos. La incorporación de Zr en el soporte catalítico disminuye la formación de amonio en comparación con los catalizadores de Pd soportados únicamente en CeO_2, aunque no es proporcional a la relación Ce/Zr, sino que está relacionado con las propiedades observadas en los resultados de caracterización. Por otro lado, el hecho de utilizar Pd o Pt como metal noble cambia el comportamiento catalítico de las muestras. Esta influencia, así como la prueba de resistencia al envenenamiento por el uso del CO_2 son puntos que en este momento se están estudiando. Como futuras líneas de investigación, después de la optimización de esta serie de catalizadores, será su aplicación a un soporte metálico estructurado (monolitos) en vistas a una futura aplicación industrial.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación Marie Curie por el proyecto (PIEF-GA-2009-236741–ENVIROCATHYDRO), al MICINN (Proyectos CTQ2007-62545/PPQ y CTQ 2007-62545/PPQ) y al Gobierno de Aragon, proyecto CTP P02/08.

BIBLIOGRAFÍA

[1] N.Barrabés, J. Sá, *Appl. Catal.B: Environmental* (2011)review accepted.
[2] R.Gavagnin,L.Biasetto,F.Pinna,G.Strukul A*ppl. Catal. B: Environmental*, 38 (2002) 91-99
[3] N. Barrabés, A. Dafinov, F. Medina and J.E. Sueiras, *Catalysis Today*, 149 (2010) 341
[4] N.Barrabés, M.A.Garrido, A. Frare, A. Monzón, D. Tichit, *Catalysis Today* (2011) accepted

MONOLITOS METÁLICOS PARA LA REDUCCIÓN DE NITRATOS EN AGUA

O. Sanz [1], A. Del Río [1], M. A. Garrido [2], A. Aristizabal [3], F. J. Echave [1], S. Contreras [3], M. Montes [1], F. Medina [3], A. Monzón [2]

[1] *Departamento de Química Aplicada, Universidad del País Vasco (EHU/UPV), PaseoManuel de Lardizabal 3, 20018 Donostia-San Sebastián*
[2] *Departamento Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, Instituto de Nanociencia de Aragón (INA), Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza*
[3] *Departamento de Ingeniería Química, Universidad Rovira i Virgili, 43007 Tarragona*
oihane.sanz@ehu.es

INTRODUCCIÓN

En los últimos años se ha producido a nivel mundial un aumento de la contaminación de nitratos y nitritos en corrientes acuíferas subterráneas debido, principalmente, a las actividades relacionadas con la agricultura, la ganadería y la industria. La ingesta de estos compuestos nitrogenados puede producir graves riesgos sobre la salud del hombre (síndrome del bebé azul, cáncer, etc.). Diversos autores [1,2] han estudiado la reacción de reducción catalítica selectiva de nitratos mediante la utilización de catalizadores activos y selectivos de Pd/Cu sobre distintos soportes, principalmente, alúmina. La utilización de catalizadores en polvo produce problemas de pérdida de catalizador, dificultades en su reutilización y además, cuando hay que tratar elevados flujos, se producen pérdidas de carga elevadas [3]. En este trabajo se desarrolla el uso de catalizadores de $PdCu/Al_2O_3$ depositados sobre soportes metálicos estructurados para la reacción de reducción catalítica de nitratos para dos tipos de reactores, en continuo y en semi-continuo.

EXPERIMENTAL

El catalizador $PdCu/Al_2O_3$ (0,25-1% Pd y 0,4 % Cu) se preparó por impregnación a volumen de poro sobre la alúmina Spheralite. Primero se impregnó con la sal de $Cu(NO_3)_2$, se secó durante 1h a 120 ºC y se calcinó a 350 ºC durante 2 h. Luego se impregnó con la sal de $Pd(NO_3)_2$ y se realizó el mismo proceso de secado y se calcinó durante 2 h a 500 ºC. La técnica utilizada para recubrir los monolitos metálicos fue el recubrimiento por inmersión (*washcoating*). La suspensión del catalizador se preparó con un contenido en sólido del 28%, D_{90}≈10µm, la viscosidad 9 cP y los aditivos utilizados fueron PVOH (6%) y Al_2O_3 coloidal de Nyacol (6%). Los monolitos de canal longitudinal utilizados fueron de Fecralloy (FeCr22Al5, 50µm, Goodfellow) de 1,6x3 cm, con una densidad de celda de 1125cpsi. Los catalizadores fueron caracterizados por fisisorción de N_2, DRX, SEM y test de adherencia. Antes de la reacción los catalizadores se reducen con un caudal de H_2 de 100 ml/min: en semi-continuo a 250 ºC-2 h y en continuo a 300 ºC-4h. Las condiciones de operación, tanto en semi-continuo como en continuo, fueron de 25 ºC a presión atmosférica. Los parámetros de reacción en semi-continuo fueron: un reactor de 1 litro, agitación magnética (950 rpm), 200 ml/min de H_2 y 300 ml/min de CO_2 (disolución tampón para controlar el pH), concentración inicial de nitratos de 100 ppm. Los parámetros de reacción con continuo fueron: caudal total 70 ml/h, concentración de nitratos de 100 ppm, 3 ml/min de H_2.

RESULTADOS Y DISCUSION

Inicialmente, se realizó un estudio variando la cantidad de Pd para optimizar la cantidad de metal noble. El test catalítico realizado en polvo en el reactor semi-continuo, muestra que la selectividad a amonio y N_2 no varía al aumentar la carga de Pd, pero la velocidad de reacción es mayor cuanto mayor es el contenido de Pd. Por tanto, el catalizador seleccionado fue el 1%Pd/0,4%Cu-Al_2O_3. Los monolitos de Fecralloy (Fig. 1-A) se recubrieron con la suspensión del catalizador seleccionado mostrando un recubrimiento homogéneo (Fig. 1-B) y una excelente adherencia después del test de ultrasonido realizado en agua, 93%.

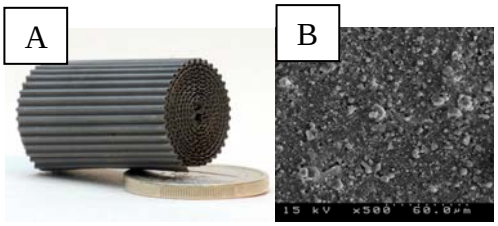


Fig. 1. Monolito de Fecralloy (A) e imagen de SEM del recubrimiento catalítico sobre el metal (B).

Se compararon las actividades, tanto en reactor continuo como en semi-continuo, del catalizador en polvo, la suspensión del catalizador con los aditivos (seca y calcinada), y el monolito (Tabla 1). Cuando se realiza la reducción de nitratos en agua en semi-continuo, se observa que apenas hay variación entre los tres tipos de catalizadores en cuanto a selectividad ni a N_2 ni a NH_4^+ (producto no deseado). Sin embargo, si se observó que la velocidad de reacción fue más lenta en el caso del monolito, ya que necesitó 210 min para alcanzar el 99% de conversión, 90 min más que el polvo. Cuando la reacción se realiza en continuo (Tabla 1), se observa que la conversión de nitratos disminuye en el catalizador estructurado, a pesar de tener más masa. Aunque, el catalizador estructurado presenta una actividad menor, se observa que la selectividad a N_2 es más del doble que el que presenta el catalizador en polvo.

Tabla 1. Actividad catalítica

Reactor	Catalizador	Masa (mg)	X_{NO3-} (%)	S_{NH4+} (%)	S_{N2} (%)
Semi-continuo	Polvo	625	30	7	89
			99	26	74
	Suspensión	625	30	7	87
			99	20	80
	Monolito	850	30	6	86
			99	22	78
Continuo	Polvo	500	43	19	15
	Suspensión	500	47	15	20
	Monolito	750	27	13	50

El catalizador en polvo de Pd/Cu-Al_2O_3 muestra muy buen comportamiento en la reducción de nitratos en agua. Sin embargo, al depositarlo en el soporte estructurado se observa una disminución de actividad en los dos sistemas de reacción que puede deberse a problemas difusionales, falta de contacto entre las diferentes fases.

AGRADECIMIENTOS: Los autores agradecen el soporte económico al GV (CTP08-02), a la UPV/EHU (GIU07/63 y "Ayuda de especialización de investigadores doctores en la UPV/EHU" de O.S.), al GA (CTPP02/08), al MICINN (CTQ2007-62545, Programa Ramón y Cajal de S.C.), a la GC (2008ITT-CTP-00111 y beca predoctoral de A.A.).

BIBLIOGRAFÍA

[1] U. Prüsse, M. Hähnlein, J. Daum, K. D. Vorlop. *Catalysis Today* 55 (2000) 79
[2] A. E. Palomares, C. Franch, A. Corma. *Catalysis Today* 149 (2010) 348
[3] P. Avila, M. Montes, E. E. Miró, *Chem. Eng. J* 109 (2005) 11

EL ORO EN PROCESOS DE OXIDACIÓN HÚMEDA CATALÍTICA

A. Quintanilla, G. de Frutos, C. M. Domínguez, J. A. Casas, J.J. Rodriguez

Sección Departamental de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, Campus de Cantoblanco, 28049 Madrid.
asun.quintanilla@uam.es

INTRODUCCIÓN

En este trabajo se estudia la aplicabilidad de catalizadores de oro basados en nanopartículas metálicas en la eliminación de contaminantes de las aguas mediante el proceso de oxidación húmeda. Estudios anteriores demostraron que los catalizadores Au/TiO_2 y Au/CeO_2, son activos, aunque de poca durabilidad, en la oxidación de húmeda de ácido succínico [1] y acético [2], respectivamente. La desactivación de estos catalizadores fue atribuida a la sinterización de las nanopartículas.

En el presente estudio, se han empleado condiciones más suaves y se ha trabajado con una amplia gama de contaminantes orgánicos, *viz.* alcoholes, fenoles y anilinas, menos refractarios a la oxidación que los ácidos carboxílicos. Se ha ensayado la actividad de las nanopartículas de oro soportadas sobre alúmina o carbón; catalizadores que ya fueron probados con éxito en la oxidación selectiva de polialcoholes [3].

EXPERIMENTAL

Los contaminantes elegidos para este estudio son alcohol benzílico, fenol y anilina. Los catalizadores comerciales empleados fueron: $0.9wt\%Au/Al_2O_3$ (Au_{dp}=1.48±0.02 nm; Mintek, batch: BC17) y 0.8wt%Au/C (Au_{dp}=10.5 nm; World Gold Council). Las reacciones se realizaron en un reactor *slurry* a T=398 K y p=0.6 MPa. El reactor se cargó inicialmente con 0.5 g de sólido y 200 mL de una disolución de 1 g/L de contaminante ajustada a pH=10 con NaOH. El oxigeno fue alimentado de forma continua (Q_G =91,6 mLN/min). La actividad de los catalizadores y del carbón soporte se analizó en términos de conversión de contaminante, carbono orgánico total (COT) y demanda química de oxigeno (DQO).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los valores de *Turn-over Frequency* iniciales (*TOFs* en mol contaminante/(mol oro superficial·h)) y las conversiones obtenidas tras 3 h de reacción en presencia del catalizador Au/Al_2O_3 se muestran en la Tabla 1. La actividad del oro varía con la naturaleza del compuesto tratado, siguiendo el orden (con Au/Al_2O_3): alcohol benzílico>fenol>>anilina. Cabe destacar que en la oxidación de alcohol benzílico se llega a alcanzar conversión completa del mismo y reducciones del 40% de TOC y DQO, mientras que las nanopartículas de oro son muy poco activas en la oxidación de anilina, ya que las conversiones fueron sólo ligeramente superiores a las obtenidas en ausencia de catalizador. En general, la conversión alcanzada de contaminante es siempre mayor que las de COT y DQO, lo que indica la existencia de intermedios de oxidación.

La actividad del catalizador Au/C, ensayada en la oxidación de los compuestos más reactivos, alcohol bencílico y fenol, es claramente inferior a la observada para el catalizador Au/Al_2O_3, como muestran los datos recogidos en la Tabla 1, pero el orden de actividad se mantiene. De hecho, las nanopartículas de oro de 10.5 nm inmovilizadas sobre carbón presentan actividad en la oxidación del alcohol benzílico pero son inactivas en la oxidación de fenol, puesto que en este caso se obtiene el mismo perfil de conversiones que con el propio soporte. Estos resultados demuestran la dependencia de la reacción de oxidación húmeda con el tamaño de las nanopartículas de oro, que resulta tener más influencia que la naturaleza del soporte.

Tabla 1. Actividad de las nanopartículas de oro en la oxidación húmeda de compuestos orgánicos de diferente naturaleza

Contaminante		Au/Al_2O_3		Au/C	
		TOF	$X_{cont.}, X_{TOC,}, X_{DQO}$ [§]	TOF	$X_{cont.}, X_{TOC,}, X_{DQO}$ [§]
A. Bencílico	1º uso	63	100, 40, 40	48	62, 45, 14
	2º uso	42	90, 20, 18	--	
Fenol	1º uso	12	25, 17, 8	42	24, 17, 14
Anilina	1º uso	10	24[†], 22, 11	--	--

[§] valores en % a las 3h de reacción, [†] blanco: $X_{cont.}, X_{TOC,}, X_{DQO=}$ 19, 16, 8%.

De manera intuitiva se podría atribuir la distinta actividad del oro a su diferente afinidad por la molécula orgánica. Experimentos en atmósfera inerte con Au/Al_2O_3 mostraron que los compuestos oxigenados presentan más afinidad por el oro que los nitrogenados, ya que la interacción O-Au es más fuerte que la N-Au [4], lo que podría explicar la falta de actividad frente a la anilina. Además, estos ensayos arrojaron evidencias sobre la formación de un complejo alcohol bencílico-oro, como se deduce de la presencia de ácido benzoico en el medio de reacción, lo que confirma la propuesta mecanística para la oxidación selectiva de este compuesto en trabajos previos [5]. Por su parte, el fenol es quimisorbido sobre las nanopartículas de oro.

La reutilización del catalizador Au/Al_2O_3 en la reacción de oxidación de alcohol bencílico demostró una disminución de la actividad (ver Tabla 1). El análisis del catalizador usado mediante diferentes técnicas (ICP, TEM, análisis elemental y TGA) permitió relacionar la pérdida de actividad con la presencia de depósitos carbonosos (4%C en peso) sobre la superficie del catalizador, que sólo se descomponen a temperatura superiores a 773 K.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN) la financiación de este trabajo a través de los proyectos CTQ2008-03988 y CTQ2010-14807.

BIBLIOGRAFÍA

[1] M. Besson, P. Gallezot, *Catal. Today* 81 (2003).
[2] N.D. Trana, M. Besson, C. Descormea, K. Fajerwerg, C. Louis, C. Méthivierb, *In Proceedings of the 5th International Conference in Environmental Catalysis, Belfast, Ireland*, 31 st August to 3rd September, AW-8 (2008).
[3] L. Prati, M. Rossi, *J. Catal*. 176 (1998).
[4] P. Jiang, J.Zhou, R. Li, Y. Gao, T. Sun, X. Zhao, Y. Xiang, S. Xie. *J. Nano. Res.* 8 (2006)
[5] A. Abad, A. Corma, H. Garcia, *Chem. Eur. J.* 14 (2008).

PRODUCCIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE MATERIAS PRIMAS DE BAJO COSTE MEDIANTE CATÁLISIS ÁCIDA HETEROGÉNEA

J. Iglesias[1], J.A. Melero[2], L.F. Bautista[2], G. Morales[2], R. Sánchez –Vázquez[2]

[1] *Dep. de Tecnología Química y Energética.* [2] *Dep. de Tecnología Química y Ambiental. Universidad Rey Juan Carlos. C/Tulipán s/n. E28933. Móstoles. Madrid.*
jose.iglesias@urjc.es

INTRODUCCIÓN

La sustitución de los actuales catalizadores básicos homogéneos usados en la producción de biodiesel por catalizadores ácidos heterogéneos permite el uso de procesos más sencillos y con menores costes asociados a su operación [1]. Los catalizadores ácidos pueden dirigir simultáneamente la esterificación de ácidos grasos libres (FFA) y la transesterificación de triglicéridos, por lo que su empleo permite tratar materias primas de menor calidad, y por tanto de menor coste. Sin embargo para que esta sustitución sea realmente eficaz se precisa de importantes desarrollos en catálisis ácida heterogénea, especialmente la mejora de la resistencia de los centros catalíticos frente a procesos de desactivación. En esta contribución se presenta el estudio del efecto de diferentes impurezas (FFA, cationes, agua e insaponificables), habitualmente presentes en aceites y grasas de bajo coste, sobre el comportamiento catalítico de catalizadores ácidos heterogéneos, tanto de tipo Brönsted (Ar-SO_3H-SBA-15 [2]) como Lewis (Zr-SBA-15 [3]), así como la purificación de la materia prima para mejorar el comportamiento catalítico y la reusabilidad de estos materiales.

EXPERIMENTAL

Los catalizadores ensayados han sido preparados mediante metodologías previamente descritas en bibliografía [2,3]. Las reacciones de metanólisis de diversas materias primas (aceites crudos de palma, soja y colza, aceite de cocina usado, mezcla de grasas animales, manteca de cerdo y grasa animal de categoría 1) se llevaron a cabo en un reactor de acero inoxidable de 25 ml agitado a 2000 rpm. El resto de condiciones de reacción fueron optimizadas en estudios anteriores [2,3]. Las reacciones de reutilización se llevaron a cabo mediante lavado intermedio para el material Ar-SO_3H-SBA-15 o mediante calcinación a 450ºC en el caso de Zr-SBA-15. El rendimiento hacia esteres metílicos se determinó mediante ^{1}H RMN.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 muestra los resultados de reacción en un primer uso y en la reutilización del catalizador Ar-SO_3H-SBA-15 con diferentes materias primas, así como la correlación existente con algunas impurezas presentes (contenido en cationes, materia insaponificable y agua) y los resultados catalíticos. Ninguno de los compuestos estudiados (incluido el contenido de FFA – no mostrado), parece ejercer un efecto significativo sobre la actividad catalítica en un primer uso del material Ar-SO_3H-SBA-15. Sin embargo, tras una primera reutilización existe un efecto neto negativo que induce a la desactivación del catalizador, observándose una relación directa entre el

contenido en metales alcalinos y materia insaponificable y la pérdida de rendimiento a FAME en la reacción de reutilización. Para la cantidad de agua o el contenido de FFA en las materias primas ensayadas no se observa este efecto, considerándose por tanto catalizador adecuado para el tratamiento de materias primas de bajo coste. Por el contrario, en el caso del material Zr-SBA-15, un material ácido de Lewis, no se observa un efecto de desactivación para ninguna de las materias primas (no mostrado), probablemente como consecuencia de la mayor eficacia del tratamiento térmico en la regeneración del material, procedimiento no aplicable al catalizador tipo Brönsted.

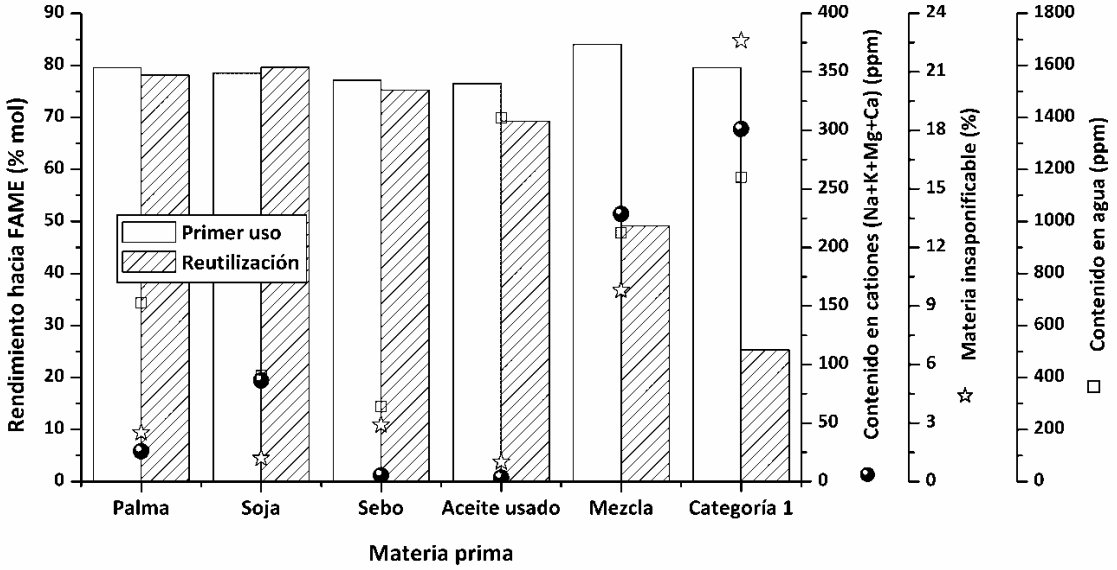


Figura 1. Resultados de la transesterificación de diferentes materias primas con Ar-SO_3H-SBA-15. Correlación con la presencia de diferentes impurezas

Las causas de desactivación del material Ar-SO_3H-SBA-15 parecen estar ligadas tanto al intercambio del protón ácido del grupo sulfónico con metales alcalinos como al bloqueo de los centros catalíticos por adsorción de compuestos insaponificables. Estos hechos no ocurren en el caso del material Zr-SBA-15 debido que no tiene capacidad de intercambio catiónico (acidez Lewis), además de ser regenerado mediante calcinación intermedia, lo que elimina los componentes adsorbidos. Dado que en las grasas es donde se observa el efecto de desactivación más marcado, se procedió a realizar un lavado y tratamiento de las mismas con una resina de intercambio iónico. Así, se consiguió reducir principalmente el nivel de cationes en la materia prima, , mejorándose la reusabilidad del catalizador ácido Ar-SO_3H-SBA-15, aunque no de forma completa, lo que indica que tanto cationes como insaponificables ejercen un efecto combinado en la desactivación del material. La hidrofobización superficial del catalizador, combinada con un adecuado tratamiento de la materia prima, han permitido obtener excelentes resultados catalíticos a la vez que se prolonga la vida de uso del catalizador.

BIBLIOGRAFÍA

[1] J.A. Melero, J. Iglesias, G. Morales, *Green Chem* 11 (2009) 1285.
[2] J.A. Melero, L.F. Bautista, J. Iglesias, G. Morales, R. Sánchez-Vázquez, I. Suárez-Marcos, *Top Catal* 53 (2010) 795.
[3] J. Iglesias, J.A. Melero, L.F. Bautista, G. Morales, R. Sánchez-Vázquez, M.T. Andreola, A. Lizarraga-Fernández, *Catal Today* (2010) doi: 10.1016/j.cattod.2010.11.060.

ÓXIDO DE NIOBIO INCORPORADO A SÍLICE MESOPOROSA COMO CATALIZADOR ÁCIDO PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL

C. García-Sancho, R. Moreno-Tost, J.M. Mérida-Robles, J. Santamaría-González, A. Jiménez-López, P. Maireles-Torres

Dpto. Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC), Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus Teatinos, 29071 Málaga
E-mail de contacto: cristinags@uma.es

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, se están desarrollando nuevos combustibles sostenibles, entre los que se encuentra el biodiésel obtenido a partir de triglicéridos presentes en los aceites vegetales y grasas animales. Aunque los procesos convencionales emplean catálisis homogénea, existe una tendencia a utilizar catálisis heterogénea, ya que presenta ventajas medioambientales y económicas. Así, entre los catalizadores sólidos ácidos empleados en reacciones de transesterificación se encuentran óxidos metálicos sulfatados [1] y heteropoliácidos soportados [2]. El Nb_2O_5 es un material muy interesante en el campo de la catálisis, que puede soportarse sobre materiales de alta superficie incrementando el número de centros activos. Desde que Ziolek y *col.* [3] sintetizaron por primera vez niobosilicatos mesoporosos, se han producido grandes progresos en la preparación de distintos materiales basados en Nb-sílice. En este trabajo se describe el comportamiento catalítico de niobosilicatos mesoporosos en la producción de biodiesel mediante transesterificación de aceite de girsasol con metanol.

EXPERIMENTAL

Se han sintetizado sílices mesoporas con niobio utilizando dos métodos: i) incorporación estructural de niobio en la etapa de síntesis (Nb-MCM) siguiendo un procedimiento similar al publicado por Ziolek y *col*. [3], y ii) por impregnación a humedad incipiente de una sílice MCM-41, utilizando una disolución acuosa de oxalato de niobio para tener porcentajes finales de Nb_2O_5 en los catalizadores de 4, 8, 12 y 16 (MCM-Nb*x*, siendo *x* el porcentaje en peso de Nb_2O_5 incorporado). La metanólisis de aceite de girasol se realizó en un reactor Parr a 200ºC y presión autógena con una velocidad de agitación de 300 rpm. Se introdujeron en el reactor 15 g de aceite de girasol junto con el metanol, en una relación molar metanol/aceite de 12 y el catalizador. Los productos de reacción se analizaron por HPLC.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los catalizadores se caracterizaron frescos y tras la reacción. En todos los casos, se trata de sólidos mesoporosos con superficies específicas superiores a 800 $m^2\ g^{-1}$, y diámetros medios de poros entre 2-3 nm. Además, la acidez se incrementa al hacerlo el contenido en niobio, como se observa por DTP-NH_3.

El estudio catalítico de todos los materiales en las mismas condiciones de reacción (Figura 1) refleja que la conversión de triglicéridos es prácticamente completa en todos los casos, y que a medida que se incrementa el contenido en Nb_2O_5 aumenta el rendimiento a biodiésel, presentando el máximo valor (87%) el catalizador MCM-Nb12.

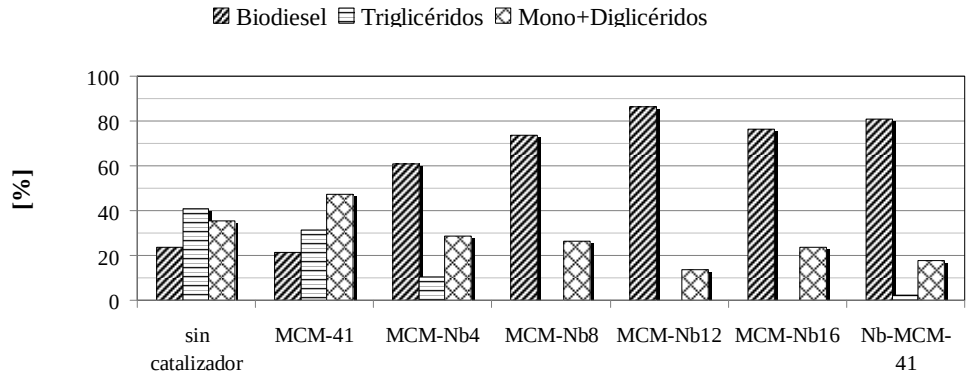


Figura 1. Comportamiento catalítico de los diferentes catalizadores sintetizados (5% en peso de catalizador con respecto al aceite, Tª = 200ºC y t = 4 h)

El catalizador MCM-Nb12 se ha empleado en el tratamiento de un aceite de fritura, que se ha simulado adicionando distintas cantidades de ácido oleico y de agua al aceite de girasol de partida (*Figura 2*). Se observa que el agua sí afecta al rendimiento a biodiesel, pero éste sigue siendo superior al 60% para un 0.4% de agua; sin embargo, la adición de ácidos grasos libres hasta 2.2º no produce efectos apreciables. La evaluación de la reutilización del catalizador MCM-Nb12 con un aceite usado (0.2% agua y 1.1º acidez) refleja que la actividad del catalizador se mantiene tras 5 ciclos catalíticos, siendo todavía el rendimiento en biodiésel superior al 80% (*Figura 3*). Tras reacción, se comprobó que no se había producido la lixiviación del Nb al medio ya que la relación superficial de Si/Nb en el catalizador usado era similar a la del fresco.

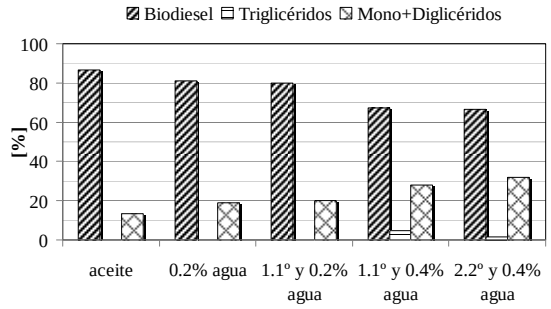


Figura 2. Efecto de las características del aceite (5% en peso de catalizador MCM-Nb12, 200ºC y 4 horas).

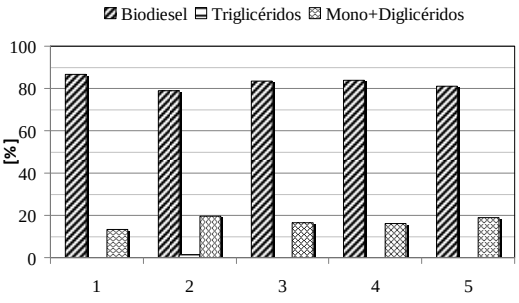


Figura 3. Ciclos de reutilización del catalizador MCM-Nb12 (5% en peso de catalizador, 200ºC y 4 horas).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación (Proyecto ENE2009-12743-C04- 03) y a la Junta de Andalucía (P09-FQM-5070) por la financiación, y RMT también al Programa Ramón y Cajal (RYC-2008-03387).

BIBLIOGRAFÍA

[1] D.E. López, J.G. Goodwin Jr., D.A. Bruce and S. Furuta, *Appl. Catal. A*, 339 (2008) 76.
[2] M.G. Kulkarni, R. Gopinath, L.C. Meher and A.K. Dalai, *Green Chem.*, 8 (2008) 1056.
[3] M. Ziolek, I. Nowak, *Zeolites* 18 (1997) 356.

OBTENCIÓN DE METIL ÉSTERES CON GRASA DE POLLO USANDO MATERIALES TIPO MCM-41 FUNCIONALIZADOS

J. Bello-Blanco[1], **J. Aguilar-Pliego**[1]
[1] *Área de Química Aplicada, Universidad Autónoma Metropolitana unidad Azcapotzalco, México D.F., 02200, México*
Email de contacto: apj@correo.azc.uam.mx

INTRODUCCIÓN

En los últimos años el estudio sobre la producción de Biocombustibles se ha incrementado debido al próximo déficit de combustibles a base de petróleo. El biodiesel es una mezcla de ésteres metílicos o en su defecto ésteres etílicos, es un biocombustible líquido no contaminante y biodegradable que puede utilizarse en el sector de transporte urbano, agrícola y minero, así como en calderas de calentamiento, incorporándolo directamente o mezclándolo con gasóleo. Los materiales de silicio mesoporosos han sido estudiados recientemente en el uso de esterificación de ácidos grasos libres, debido a su gran área superficial, diámetros de poro y su facilidad para modificar las relaciones de funcionalización o dopamiento del catalizador [1]. Las propiedades físicas y químicas de estos materiales pueden ser modificadas al incorporar grupos orgánicos, por método de Grafting o de co-precipitación [sinteis]. Algunos estudios han mostrado que la incorporación de grupos Alkyl sulfónicos ácidos en sílicas mesoporosas puede catalizar la reacción de esterificación [2]. Así mismo Carmo y colaboradores hicieron estudios sobre la síntesis de ésteres metílicos de ácidos grasos por catálisis heterogénea empleando MCM-41-Al [3].

EXPERIMENTAL

Se han sintetizado sólidos tipo MCM-41 por el método de co-precipitación descrito en la literatura [4]. Usando cetiltrimetilamonio (CTAB) como surfactante, como agente precipitante Hidróxido de Amonio y como precursor de silice Tetraetilortosilicato (TEOS). La modificación de la MCM-41 se realizó de acuerdo al método descrito por Van Rhijin. Una porción de MCM-41 pura se puso en contacto con una mezcla de Tolueno y 3-mercaptopropiltrimetoxi silano (TMPTS), variando para cada catalizador la realcion g TMPTS/g de soporte. Los catalizadores sintetizados se han caracterizado por Difracción de Rayos X (XRD), Adsorción/Desorción de N_2 (S_{BET}), Termodesorción programada (TPD). La reacción fue realizada a 60°C y agitación magnética, con una relación 1:20 (w/w) Ácido graso: MeOH. Una relacion de 10%($w_{ácido}$) de catalizador fue cargada al recipiente de reacción, por 3 horas de reacción. El procentaje de conversión se obtuvo mediante titulación con KOH y la identificación de productos por medio de cromatografía de gases.

RESULTADOS

A continuación se muestran los difractogramas de los materiales sólidos MCM-41 funcionalizados en la Figura 1, para las diferentes relaciones g TMPTS/ de soporte (0.5, 1,1.5, 2), que se sintetizaron. Todos los catalizadores que se sintetizaron presentan los

picos característicos de los materiales tipo MCM-41. Además en la Tabla 1 se muestran los resultados arrojados por Adsorción/Desorción de N_2 (S_{BET}), en los cuales se observa una disminución de poro a medida que aumenta la relacion g TMPTS/g de soporte. Por último en la Tabla 2 se presentan los primeros resultados para la reacción de esterificación de ácidos grasos libres con metanol, utilizando una relación 10%(w_{acido}) de catalizador a 60°C y Presión atmosférica.

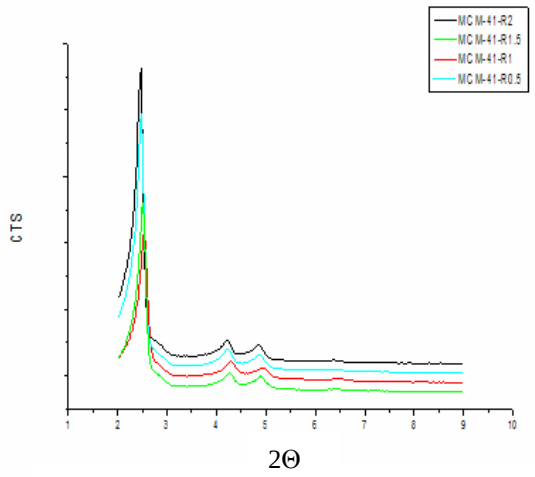


Figura 1. Patrones de difracción de MCM-41-SO_3H

Tabla1. Propiedades texturales de las muestras estudiadas

Catalizador	Area Superficial (m^2/g)	Diametro de Poro (Å)	Volumen de Poro (cm^3/g)
MCM-41	946.9940	35.0272	0.8288
MCM-41-R0.5	1079.7019	27.3339	0.7351
MCM-41-R1	1076.3101	27.8654	0.7501
MCM-41-R1.5	893.1337	28.5267	0.6369
MCM-41-R2	1060.6273	24.1698	0.6409

Tabla 2. Resultados utilizando una relación 10%(w_{acido}) de catalizador

Muestra	Indice de Ácidez	%Conversión	Masa ácido	%Conversión
Ácido Palmitico Inicial	1.5548	**0**	0.0424	**0**
MCM-41-R0.5	1.1229	**27.77**	0.0306	**27.77**
MCM-41-R1	0.7659	**50.73**	0.0212	**50**
MCM-41-R1.5	0.6523	**58.04**	0.0165	**61.11**
MCM-41-2	0.3147	**79.75**	0.0094	**77.78**

BIBLIOGRAFÍA

1. J. Pérez Pariente, I. Díaz, E. Sastre, F. Mohino, C. Márquez Alvares Journal of Catalyst vol. 193, 295-302 (2000).
2. I. Mbaraka , B.J. Shanks, Journal of Catalyst vol. 229, 365-373 (2005).
3. Jr. A . Carmo, L. K.C. De Souza., C. E.F. Da Costa Longo, J. R. Zamian, G. N. Da Rocha Filho Fuel, 88, 461-468. (2009),
4. M. Aguirre Román, Y. Gochi Ponce, A. Aguilar Elguezabal, Actas Simposio Ibero-Americano de Catálise (2006)

VENTAJAS E INCONVENIENTES DEL EMPLEO DE CaO COMO CATALIZADOR PARA LA SÍNTESIS DE BIODIÉSEL

A.C. Alba-Rubio [1], F. Vila[1], I. Sádaba[1], D. Martín Alonso[1], M.L. Alonso Castillo[2], R. Mariscal[1], M. López Granados[1]

[1] *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), C/ Marie Curie 2, Campus de Cantoblanco, 28049 Madrid, España.*
[2] *Dpto. Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga. Campus de Teatinos s/n, 29071 Málaga, España.*
anacarolina@icp.csic.es

INTRODUCCIÓN

El CaO es un catalizador básico activo en la transesterificación de los triglicéridos del aceite con metanol para la obtención de biodiésel. En esta comunicación se presentan los procedimientos que consiguen promover la actividad catalítica del mismo y eliminar los jabones cálcicos que se producen de manera simultánea a la transesterificación.

EXPERIMENTAL

El CaO estudiado fue activado a 1073 K en aire seco y fue transferido al reactor evitando el contacto con el aire ambiente. Para la caracterización del mismo se han empleado las técnicas: XRD, EGA-MS, XPS, FT-IR y TPD-CO_2.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El CaO se puede obtener a partir de la descomposición térmica de varios precursores, como son: carbonato, acetato, oxalato y nitrato cálcico o a partir del hidróxido cálcico obtenido por la precipitación del acetato cálcico o por la precipitación del nitrato cálcico. El CaO obtenido a partir del $CaCO_3$ es el catalizador más activo. La densidad superficial de los centros básicos en los distintos catalizadores es el parámetro clave para explicar las diferencias en las velocidades de reacción obtenidas [1].

Los centros superficiales activos del CaO se envenenan por el H_2O y el CO_2 presentes en el aire del ambiente. La actividad catalítica del CaO mejora si después del tratamiento de activación se evita el contacto posterior con el aire ambiente. El envenenamiento por la adsorción de H_2O es menos importante que el originado por el CO_2 ambiental (carbonatación) [2].

Se ha descubierto que mezclar el catalizador recién activado con una pequeña cantidad de biodiésel, consigue proteger al mismo del envenenamiento del CO_2 y H_2O del ambiente [3]. Esta mezcla de CaO con biodiésel también provoca un aumento importante en la velocidad de reacción de metanólisis de los triglicéridos. La cantidad de biodiésel óptima a añadir es de 10-15 mg de biodiésel/mg de CaO y es necesario pretratar esta mezcla durante unos minutos con metanol a la temperatura de reacción para observar esta promoción de la actividad [3].

Se ha descubierto que las pequeñas cantidades de monoglicéridos y diglicéridos presentes en el biodiésel son las responsables de la promoción de la velocidad de

reacción. Estudios mediante espectroscopia infrarroja demostraron que el mecanismo de la promoción es el siguiente: durante el pretratamiento de la mezcla biodiésel-CaO con metanol, se forma glicerol debido a la metanólisis de los monoglicéridos y diglicéridos. El glicerol que se forma *in situ* reacciona entonces con la superficie formando unas especies muy activas de gliceróxido de calcio. Teniendo en cuenta esto, el proceso de mezclar el CaO con biodiésel y pretratarlo con metanol, se puede sustituir por un pretratamiento del catalizador antes de la reacción con metanol que contiene pocos miligramos de glicerol. Este simple tratamiento forma las mismas especies de gliceróxido de calcio, muy activas en la reacción de interés [4].

El CaO se lixivia en el medio de reacción, por lo que su contribución catalítica no es puramente heterogénea. Medidas de conductividad *in situ* mostraron que la solubilidad del CaO en metanol es de un orden de magnitud inferior al encontrado en las mezclas metanol-glicerol y biodiésel-metanol-glicerol. En estos últimos casos, se solubilizaron 1 y 0,6 mg de CaO_{eq} mL^{-1} en las fases alcohólicas a 333 K. La mayor solubilidad en las mezclas que contienen glicerol se debe a la formación de especies de gliceróxido de calcio que es más soluble en estas mezclas que el CaO en metanol. En cualquier caso, la concentración de Ca^{2+} en el glicerol es inferior a la concentración de metal cuando se emplea un catalizador homogéneo. Esta solubilización de la fase activa en el medio de reacción limita considerablemente el número de ciclos de reutilización del catalizador [5].

Al emplear CaO como catalizador para la obtención de biodiésel, también tiene lugar la reacción de saponificación, formándose jabones cálcicos. Estos jabones no provienen de la neutralización de los ácidos grasos presentes en el aceite de girasol, ya que este es de grado comestible (ca. 0,1 mg KOH ·g $aceite^{-1}$), lo que generaría una cantidad de sales cálcicas despreciable si se compara con la concentración de Ca^{2+} total encontrada en nuestro biodiésel (748 ppm). Los jabones cálcicos encontrados se producen por la saponificación de los glicéridos y de los FAME, que ocurre de manera simultánea a la transesterificación. La mayoría de las especificaciones que regulan la calidad del biodiésel (como es la EN 14214) fijan una concentración máxima de Ca^{2+} en el biodiésel de 5 ppm. Nuestro grupo de trabajo ha desarrollado con éxito una mejora del proceso de obtención de biodiésel para la eliminación simultánea del Ca^{2+} a medida que tiene lugar la reacción de transesterificación, para poder así obtener un biodiésel que cumpla las especificaciones que marca la normativa legal vigente [6].

BIBLIOGRAFÍA

[1] D. Martín Alonso, F. Vila, R. Mariscal, M. Ojeda, M. López Granados, J. Santamaría-González, *Catalysis Today* 158 (2010) 114.
[2] M. López Granados, M.D. Zafra Poves, D. Martín Alonso, R. Mariscal, F. Cabello Galisteo, R. Moreno-Tost, J. Santamaría, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. B: Environmental* 73 (2007) 327.
[3] M. López Granados, D. Martín Alonso, A.C. Alba-Rubio, R. Mariscal, M. Ojeda, P. Brettes, *Energy & Fuels* 23 (2009) 2259.
[4] M. López Granados, A.C. Alba-Rubio, F. Vila, D. Martín Alonso, R. Mariscal, *Journal of Catalysis* 276 (2) (2010) 229.
[5] M. López Granados, D. Martín Alonso, I. Sádaba, R. Mariscal, P. Ocón, *Appl. Catal. B: Environmental* 89 (2009) 265.
[6] A.C. Alba-Rubio, M.L. Alonso Castillo, M.C.G. Albuquerque, R. Mariscal, C.L. Cavalcante Jr., M. López Granados, (*Submitted)*.

ESTUDIO DE LA APLICACIÓN DE HETEROPOLIÁCIDOS COMO CATALIZADORES EN LA OBTENCIÓN DE BIODIESEL

J. Alcañiz, G. Trauwein, B. El Bakkali, M.C. Román

Depto Química Inorgánica, Universidad Alicante, E-03080
jalcaniz@ua.es; mcroman@ua.es

INTRODUCCIÓN

El biodiesel es un combustible renovable obtenido en la mayoría de industrias del sector mediante una metanolisis básica (NaOH) para transesterificar el aceite o grasa. El uso de catalizadores básicos presenta el problema de la saponificación, además de requerir etapas de separación y recuperación y, por tanto, se investiga en otras alternativas. En este trabajo se estudia el uso para esta aplicación de catalizadores ácidos basados en heteropoliácidos [1] soportados en fibras de carbón activas (FCA).

EXPERIMENTAL

Se prepararon dos tipos de catalizadores soportados en una FCA mediante impregnación húmeda, empleando los heteropoliácidos $H_3PMo_{12}O_{40}$ (HPMo) y $H_3PW_{12}O_{40}$ (HPW) (45 % peso) [2]. Se seleccionó como ácido graso el palmítico (1g), y metanol (10 mL), empleando 200-50 mg del catalizador soportado. La reacción se llevó a acabo a 40 ºC, durante 6 horas y la conversión se determinó por valoración volumétrica y por cromatografía de gases.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 muestra como el HPMo es un catalizador efectivo para la obtención de biodiesel, que actua en fase homogénea, y como el HPMo soportado presenta una actividad catalítica similar. Los datos de la figura 1 para el catalizador soportado, están expresados en base a la cantidad de HPMo que contiene el catalizador (ie. para 80 mg de HPMo se emplean 200 mg HPMo/FCA).

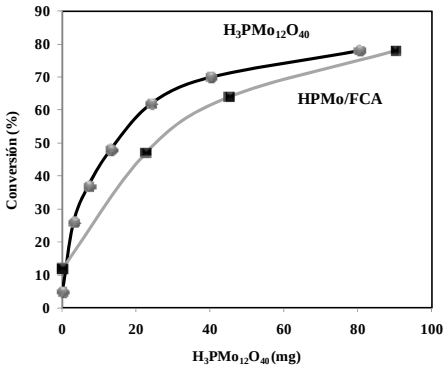


Figura 1. Conversión de ácido palmítico a biodiesel con los catalizadores HPMo ($H_3PMo_{12}O_{40}$) y HPMo/FCA

Este hecho indica que todo el HPMo soportado es accesible al ácido palmítico, el cual es capaz de difundir por la microporosidad de la fibra, a pesar de su larga longitud de cadena.

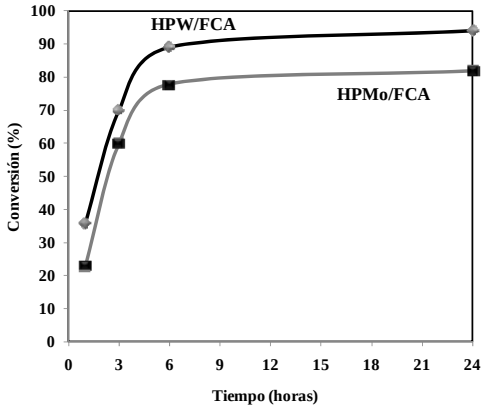


Figura 2. Conversión del ácido palmítico a biodiesel empleando distintos heteropoliácidos.

La comparación entre los dos heteropoliácidos soportados investigados mostró que el HPW es un catalizador más efectivo que el HPMo (Figura 2), lo cual está de acuerdo con la mayor acidez que presenta el HPW [1]. No obstante, cuando se compara la actividad catalítica que presentan en sucesivos ciclos (Tabla 1), se observa una pérdida paulatina en la actividad, siendo mayor para el caso del HPW. Este comportamiento también ha sido por otros autores en el caso de HPW soportado sobre zirconia, aunque con una disminución aún más acusada [3]. En este caso (HPW/zirconia), las muestras requieren de un proceso de regeneración (calcinación 300 ºC 4 horas) previo a su utilización en un nuevo ciclo, mientras que con las FCA no se realizó ninguna etapa de regeneración. Estos resultados parecen indicar que las FCA son unos soportes más adecuados para esta aplicación.

Tabla 1. Conversión (%) del ácido palmítico en ciclos sucesivos

Ciclo	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
HPMo/FCA	78	73	64	56	54	52
HPW/FCA	89	75	59	31	36	28
HPW/ZrO_2[1]	87	70	45	30	-	-

1. Datos de la bibliografía [3]

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Generalitat Valenciana y FEDER (PROMETEO/2009/047) y MCIN y Plan E (Project CTQ2009-10813/PPQ) la financiación recibida. B. El Bakkali agradece al MAEC-AECID por su beca predoctoral.

BIBLIOGRAFÍA

[1] Polyoxometalates: from Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity; Pope, M. T., Müller, A., Eds.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 1994.
[2] J. Alcañiz-Monge, G.Trautwein, S. Parres-Esclapez, J.A. Maciá-Agulló, *Microporous and Mesoporous* 115 (2008) 440.
[3]. C.F. Oliveira, L.M. Dezaneti, F.A.C. Garcia, J.L. de Macedo, J. A. Dias, S.C.L. Dias, S.P. Alvim, *Applied Catalysis A: General* 372 (2010) 153.

SILICE SBA-15 DOPADA CON ALUMINIO COMO CATALIZADOR ÁCIDO PARA LA METANOLISIS DEL ACEITE DE GIRASOL

I. Jiménez-Morales, J. Santamaría-González, P. Maireles-Torres,

A. Jiménez-López

Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC), Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, 29071 Málaga, España
E-mail: ajimenezl@uma.es

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, uno de los objetivos en el campo de la catálisis es la producción de biocombustibles mediante catalizadores heterogéneos ácidos para obviar el empleo de catalizadores homogéneos corrosivos como el ácido sulfúrico. Entre los sólidos ácidos empleados se encuentran los wolframatos soportados sobre circonia ("tungstated zirconia"). La actividad de estos catalizadores depende de la densidad superficial de WO_x, de la temperatura de activación del catalizador y del área superficial de la circonia. Otra familia de sólidos ácidos empleada en estas reacciones es la circonia sulfatada. Sin embargo, estos catalizadores sufren desactivación debido a la lixiviación de sulfato al medio de reacción. La lixiviación depende de la solubilidad del sulfato en el alcohol empleado, con el cual forma sulfato de dialquilo que da la reacción en fase homogénea. El empleo de sulfato de circonio como precursor de esta circonia sulfatada, tras descomposición térmica a 750ºC, origina catalizadores estables frente a la lixiviación y muy activos en la reacción de transesterificación [1].

En el presente trabajo se ha preparado una serie de catalizadores a partir de sílice mesoporosa SBA-15 dopada en post-síntesis mediante reacción con $AlCl_3$, para obtener sólidos con relaciones molares Si/Al de 10, 20 y 30. Los materiales se han calcinado a 350ºC y 550ºC durante 2 h. Los catalizadores se han caracterizado mediante difracción de Rayos X, adsorción de piridina acoplada a la espectroscopía FT-IR, desorción termoprogramada de amoniaco, XPS y adsorción de nitrógeno a -196ºC.

EXPERIMENTAL

La síntesis de los catalizadores se ha realizado por el método previamente descrito [2], empleando Pluronic P123 como surfactante y silicato sódico como fuente de silicio, y la incorporación de Al se llevó a cabo a 80 ºC (3 h) por tratamiento con $AlCl_3$.

La transesterificación de aceite de girasol con metanol se realizó a 200ºC, utilizando un reactor Parr con agitación durante 6 horas. El análisis de reactivos y productos de reacción se llevó a cabo mediante HPLC. Además de los ésteres metílicos, se detectaron mono y diglicéridos. En las condiciones de trabajo empleadas no se observó lixiviación del aluminio. La influencia de parámetros experimentales tales como temperatura y tiempo de reacción, relación molar metanol/aceite, cantidad de catalizador, presencia de ácidos grasos libres y agua, así como el empleo de un co-disolvente, ha sido también evaluada.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La espectroscopia XPS confirma la incorporación de Al sobre la superficie de los poros de la sílice SBA-15, mientras que el parámetro modificado de Auger (α´) indica la existencia de Al tetraédrico en mayor proporción cuando la relación Si/Al es mayor. La presencia de estas especies tetraédricas confiere a los catalizadores propiedades ácidas, las cuales además dependen de la temperatura de calcinación. A 550 ºC existe un mayor porcentaje de centros ácidos de Lewis. El catalizador más ácido, cuando se usa piridina como molécula básica adsorbida a 100 ºC, es 20-Al-SBA calcinado a 550 ºC.

Todos los catalizadores son activos en la reacción de transesterificación de aceite de girasol con metanol, con rendimientos a biodiésel superiores al 70%, aunque los más activos son los activados a 550ºC, alcanzándose hasta el 92% de rendimiento con el catalizador 20-Al-SBA-550, es decir, con el catalizador más ácido (Figura 1):

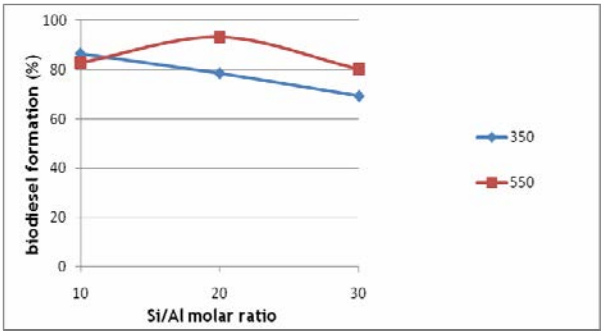


Figura 1. Evolución del rendimiento de biodiésel en función del contenido en aluminio de los catalizadores

Se ha encontrado que es necesaria una relación molar metanol/aceite de 12/1, es decir, un exceso de alcohol para obtener elevados rendimientos en biodiésel. El estudio de la cantidad de catalizador indica que con un 10% en peso con respecto al peso de aceite se alcanza un rendimiento del 95% de biodiesel. Además se ha evaluado la reutilización del catalizador sin someterlo a tratamiento de reactivación, encontrando que tras el primer ciclo se pierde un 7% de actividad, pero luego se mantiene la misma en los dos ciclos siguientes. Frente a la acidez libre del aceite, el catalizador es estable incluso con una acidez de 9º, siendo además estable frente a la presencia de un 5% de agua. Por último, el empleo de un co-disolvente como el tolueno, apenas influye en la conversión del aceite y en la formación de biodiésel, originando una pequeña reducción en el rendimiento en biodiésel debido al efecto de dilución que produce en los reactivos.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación ha sido financiada por el Ministerio de Ciencia e Innovación (proyecto ENE2009-12743-C04-03), la Junta de Andalucía (Proyecto de Excelencia P09-FQM-5070) y los fondos FEDER. IJM agradece a la Agencia Estatal CSIC la concesión de una beca JAE-Predoctoral (Programa JAE).

BIBLIOGRAFÍA

[1] I. Jiménez-Morales, J. Santamaría González, P. Maireles-Torres, A. Jiménez-López, Applied Catalysis B: Environmental (2011), doi:10.1016/j.apcatb.2011.01.014.
[2] M. Gómez-Cazalilla, J.M. Mérida-Robles, A. Gurbani, E. Rodríguez-Castellón, Jiménez-López, Journal of Solid State Chemistry 180 (2007) 1130-1140.

HIDRODESOXIGENACIÓN CATALÍTICA DE COMPUESTOS AROMÁTICOS OXIGENADOS PRESENTES EN EL ACEITE DE PIRÓLISIS

C. González, R. Rodríguez, P. Marín, S. Ordoñez*, F.V. Díez

Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, Facultad de Química, Universidad de Oviedo, C/ Julián Clavería 8, 33006 - Oviedo
**sordonez@uniovi.es*

INTRODUCCIÓN

El encarecimiento de los recursos energéticos y el problema del cambio climático han dado lugar a la búsqueda de fuentes de energía alternativas. A este respecto, los procesos de pirólisis permiten la obtención de combustibles líquidos a partir de la biomasa a partir de un tratamiento térmico de ésta. Sin embargo, los principales problemas de este aceite radican en su alto contenido en compuestos oxigenados. Debido a esto, se precisa de una etapa de refinado químico, en la cual el aceite es hidrogenado para eliminar el exceso de compuestos oxigenados [1]. En este trabajo, se ha estudiado la hidrodesoxigenación (HDO) catalítica, reacción del compuesto oxigenado con hidrógeno en presencia de catalizador para producir hidrocarburos y agua [2]. En función de las condiciones de pirólisis, estos compuestos oxigenados pueden ser de tipo alifático o aromático, siendo mucho menos estudiada la HDO de estos compuestos. Por otra parte, la mayor parte de los procesos de HDO, se llevan a cabo con catalizadores de hidrotratamiento (sulfuros metálicos), que precisan condiciones más drásticas de temperatura y presión. En este trabajo se explora la posibilidad de usar catalizadores de metal precioso soportado para esta reacción.

Para este fin, se han seleccionado tres compuestos orgánicos oxigenados de tipo aromático que generalmente se encuentran formando parte del aceite de pirolisis: benzaldehído, alcohol bencílico y acetato de fenilo [3].

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La HDO se ha estudiado a escala de laboratorio en un reactor continuo isotermo de lecho fijo tubular. Se ha mantenido condiciones isobáricas (6 bar) e isotérmicas (325ºC), utilizando un regulador de presión y un horno con controlador de temperatura, respectivamente. La mezcla líquida, formada por el compuesto orgánico oxigenado y un disolvente, es bombeada y arrastrada por una corriente de hidrógeno en exceso que la introduce en el reactor. La evaporación se completa en la zona de precalentamiento del reactor. El efluente del reactor se enfría, condensando tanto los productos de reacción como el reactivo no reaccionado y el disolvente, que se recogen en un recipiente de toma de muestra. El empleo de dos recipientes en paralelo evita las perturbaciones debidas a la despresurización del reactor durante la toma de muestra. El análisis de las muestras se lleva a cabo mediante cromatografía de gases (GC-17A Shimadzu).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente trabajo, se ha desarrollado un programa experimental para seleccionar el catalizador más adecuado en términos de actividad y estabilidad para el proceso de HDO. Así, se han estudiado diversos catalizadores de metal precioso soportado (Pd, Pt, Rh, Ru en alúmina y carbón activo) con distintas cargas de catalizador y temperaturas.

En la Figura 1 se muestran, a modo de ejemplo, las curvas de desactivación de cuatro de los catalizadores para la HDO de alcohol bencílico en metilciclohexano. Los productos de reacción obtenidos fueron principalmente benceno y tolueno, mientras que la HDO de benzaldehído produce además alcohol bencílico. Por otro lado, la HDO del acetato de fenilo origina benceno y fenol. Como se pone de manifiesto, los catalizadores que presentan un descenso en su actividad más acusado son el rutenio y el paladio. Por el contrario, el platino no solo es más activo que el resto de catalizadores, sino que la pérdida de actividad con el tiempo es menos acusada.

La realización de ensayos de caracterización de los catalizadores frescos y usados ha permitido determinar que la desactivación observada experimentalmente se relaciona con una disminución del área superficial (BET) y el volumen de poros (BJH). Para estudiar la naturaleza de la desactivación, se han sometido muestras de catalizador usado a un ensayo de oxidación a temperatura programada (TPO) que ha revelado la presencia de depósitos carbonosos sobre la superficie del catalizador.

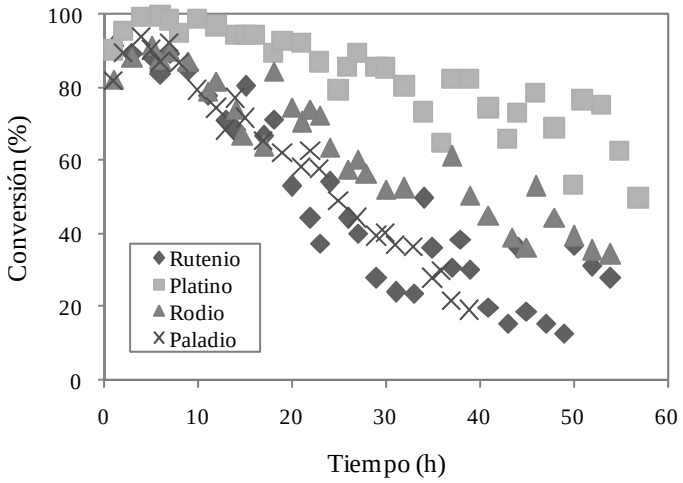


Figura 1. Evolución de la conversión de alcohol bencílico en metilciclohexano. Tiempo espacial: 88 m^3/kg_{cat} h. Soporte: alúmina. T=325 ºC. P=6 bar.

BIBLIOGRAFÍA

[1] Y. Guo, Y. Wang, F. Et al, *Chem Ind Eng Progr*, 8 (2001) 13-17.
[2] E. Furimsky, *Appl. Catal. A: General* 199 (2000) 147-190.
[3] D. Prochàzková, P. Zámostný, M. Bejblová, L. Cervený, J. Cejka, *Appl. Catal. A: General* 32 (2007) 56-64.

ESTUDIO DE LA BASICIDAD DE ÓXIDOS MIXTOS Y LA INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE METALES ALCALINOS: ESTUDIO DE REACCIONES DE TRANSESTERIFICACIÓN

N. García[1], J. M. Fraile[2], J. A. Mayoral[1,2], E. Pires[1,2], L. Roldán[1]

[1]Instituto Universitario de Catálisis Homogénea, Universidad de Zaragoza, Calle Pedro Cerbuna, 12, E-50009 Zaragoza.

[2]Dept. Química Orgánica, Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA), CSIC-Univ. de Zaragoza. Calle Pedro Cerbuna, 12. E-50009 Zaragoza.

epires@unizar.es

INTRODUCCIÓN

Los óxidos mixtos Mg-Al y sus análogos con otros metales divalentes como Ca o Zn y trivalentes como La y Ga, preparados por calcinación a partir de los correspondientes hidróxidos mixtos con estructura hidrotalcita $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_{x}(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n}\cdot yH_2O$, se han descrito como excelentes catalizadores básicos para diferentes reacciones orgánicas [1]. Recientemente ha despertado un notable interés el empleo de estos catalizadores en la reacción de transesterificación de aceites vegetales para la obtención de biodiesel [2-5]. Estos sólidos fueron obtenidos por coprecipitación en medio básico utilizando bases de sodio o amonio. Sin embargo, los resultados descritos para esta reacción varían según el trabajo consultado, proporcionando una serie de datos difícilmente analizables.

El estudio de la naturaleza de los sitios básicos presentes en los óxidos mixtos se ha realizado por métodos calorimétricos, espectroscópicos [5], o bien por valoración con indicadores de Hammett [3], encontrándose serias discrepancias entre los datos obtenidos. Además, se ha evidenciado la presencia de basicidad soluble en varios casos [3,6].

La presencia de trazas de iones alcalinos se ha propuesto como el origen de la fuerte basicidad soluble de los óxidos mixtos de Mg-Al [7]. Este hecho dificulta la reproducibilidad del método de preparación de los mismos y dado que los sólidos lavados profusamente carecen de dicha solubilidad fuerte, esto ha limitado el uso de estos catalizadores en reacciones orgánicas en medios polares.

En la presente comunicación se pretende analizar la generalidad del papel que juega la presencia de iones alcalinos en la actividad de óxidos mixtos de distinta naturaleza (Zn-Al y Mg-Zn-Al, Mg-La y Mg-Ga), también descritos como catalizadores básicos en reacciones orgánicas.

EXPERIMENTAL

Se han preparado óxidos mixtos de distinta naturaleza (Mg-Zn-Al, Zn-Al, Mg-La, Mg-Ga), mediante coprecipitación a pH constante en medio básico, utilizando bases de sodio o amonio y posterior calcinación en corriente de aire. Se ha determinado su basicidad total y soluble mediante valoración con indicadores de Hammett.

Los sólidos preparados se han utilizado como catalizadores en la reacción de transesterificación de palmitato de metilo e isobutanol (figura 1) y en la de aceite de girasol con metanol.

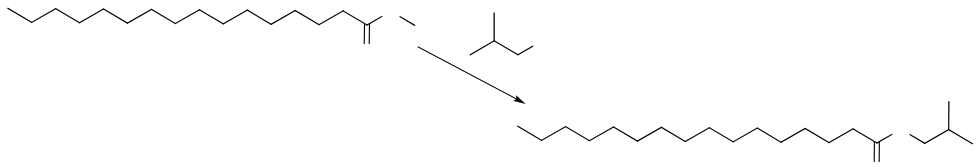


Figura 1. Reacción de transesterificación de palmitato de metilo con isobutanol.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las medidas de basicidad de los sólidos preparados, así como su actividad en las reacciones de transesterificación indicadas muestran que la fuente de la basicidad fuerte de estos catalizadores se debe a la presencia de trazas de iones alcalinos, independientemente de la naturaleza del sólido M(II) (Mg o Zn) y M(III) (Al, Ga o La). Este hecho se hace especialmente evidente en reacciones con una mayor demanda de basicidad como es la transesterificación de palmitato de metilo con isobutanol, donde los sólidos carentes de cationes alcalinos se muestran completamente inactivos en condiciones suaves (figura 2). El paso a la reacción de las trazas de estos cationes alcalinos va a depender del medio de reacción y hace que la actividad del sólido vaya disminuyendo en sucesivas recuperaciones, lo que va a limitar su uso en reacciones que precisan de una basicidad fuerte y un medio polar para su desarrollo.

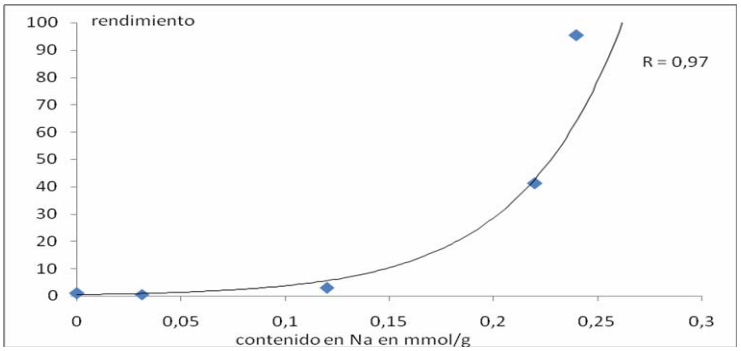


Figura 2. Evolución del rendimiento de la reacción de transesterificación de palmitato de metilo con el contenido en sodio de los óxidos mixtos.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido posible gracias a la financiación del Ministerio de Ciencia e Innovación (CTQ2008-05138 y Consolider Ingenio 2010 CSD2006-0003).

BIBLIOGRAFÍA

[1] D. P. Debecker, E. M. Gaigneaux, G. Busca, *Chem. Eur. J.* 15 (2009) 3920.
[2] D. G. Cantrell, L. J. Gillie, A. F. Lee, K. Wilson, *Appl. Catal. A* 287 (2005) 183.
[3] W. Xie, H. Peng, L. Chen, *J. Mol. Catal. A* 246 (2006) 24.
[4] H. Zeng, Z. Feng, X. Deng, Y. Li, *Fuel* 87 (2008) 3071
[5] J. I. Di Cosimo, V. K. Diez, M. Xu, E. Iglesia, C. R. Apesteguía, *J. Catal.* 178 (1998) 499.
[6] T. Tittabut, W. Trakarnpruk, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 2176
[7] J. M. Fraile, N. García, J. A. Mayoral, E. Pires, L. Roldán, *Appl. Catal. A* 364(2009) 87.

TRANSFORMACIÓN DE GLICEROL A CARBONATO DE GLICEROL USANDO CATALIZADORES SILÍCEOS MESOPOROSOS

S. Urrego[1], L. Sierra[1], D. Acosta[2]. C. Márquez[3]

[1] *Grupo Ciencia de los Materiales, Instituto de Química, Sede de Investigación Universitaria (SIU), Carrera 53 # 61-30, Universidad de Antioquia, A.A. 1226 Medellín, Colombia. urrego.sergio@gmail,com*
[2]*Grupo Diseño y Desarrollo de Procesos, Ingeniería de Procesos, Carrera 49 N° 7 Sur – 50, Universidad EAFIT, Medellín, Colombia*
[3] *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/Marie Curie 2, Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain*

INTRODUCCIÓN

Debido al aumento en el precio del petróleo y a la limitación de sus yacimientos, así como a preocupaciones ambientales y de salud, los recursos renovables han atraído importancia para la producción de fuentes energéticas como el biodiesel y el etanol [1]. El cómo usar el glicerol, un compuesto químico renovable y barato, es un tema que ha ido tomando mucha fuerza debido a que este es el principal subproducto en variados procesos químicos industriales [2, 3], la conversión de glicerol hacia otros compuestos ha sido tema de estudio en los últimos años [1]. El carbonato de glicerol (GC) es un liquido estable e incoloro [1] que ofrece nuevas y variadas aplicaciones. Se han descrito en la literatura rutas para obtener GC usando catálisis homogénea y heterogénea [2-4], anclando grupos básicos y ácidos en la superficie de sílicas mesoporosas.

EXPERIMENTAL

La síntesis de los materiales se lleva a cabo de acuerdo con el método descrito para SBA-16. La remoción del surfactante se lleva a cabo por calcinación o por extracción con solvente. Los materiales obtenidos se funcionalizan con 3-MPTMS (posterior oxidación con H_2SO_4), APTMS o 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD) para la funcionalización acida, básica y básica mas fuerte respectivamente. Posteriormente se filtran, lavan y secan a temperatura ambiente. Las muestras se denominaran con una FA para los funcionalizados ácidos, FB para los básicos amino y FG para los básicos con Guanidina. Los materiales se caracterizan por rayos X, adsorción de N_2, NMR sólidos, SEM y TEM, TGA y análisis elemental.
Para la Transformación del glicerol a carbonato de glicerol se usó una relación molar de reactivos de 2:1 (Etilen Carbonato:Glicerol), agitación magnética a 500RPM y un rango de temperaturas entre 60-120°C. La reacción se hace en atmosfera de N_2 y se usa 2% peso de catalizador con respecto a los reactivos. El seguimiento de la reacción se hace por CG con detector FID, Columna Carbowax 20M y He como gas portador.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se obtuvieron materiales tipo SBA-16 según los resultados obtenidos por adsorción de nitrógeno con tamaños de poro entre 8 y 12 nm de diámetro y grupo silanol entre 1 y 2 grupos por nm^2 según las condiciones de síntesis y extracción del surfactante. Los

grupos silanol obtenidos permitieron anclar los diferentes funcionalizantes de carácter ácido y básico con los cuales se realizaron las diferentes reacciones de transformación de glicerol a carbonato de glicerol. Se determino que la temperatura de reacción más acorde para realizar esta reacción era 80°C. Los mejores resultados se obtuvieron con la catálisis básica. En los catalizadores ácidos solo se empieza a ver conversión después de la segunda hora de reacción, estas conversiones fueron medidas simulando tiempo infinito. Como se puede observar en la tabla 1 el catalizador funcionalizado con grupos guanidina (con un carácter básico más fuerte que el material funcionalizado con grupo amino) presenta mayores conversiones a menores tiempos con menos cantidad de N.

Tabla 1. Características de superficie del catalizador y conversión de glicerol

Catalizador	S o N (mmol/gr SiO_2)	Temp. Rxn (°C)	Tiempo (min)	% Conversión (X_G)
SBA-16	0	80 y 120	1200	0
95C-FA	0.43	120	1200	73.5
95E-FA	0.61	120	1200	85.5
125C-FA	0.51	120	1200	84.4
125E-FA	0.52	120	1200	86.8
95C-FB	2.05	80	350	88.7
95E-FB	2.76	80	300	92.3
125C-FB	2.16	80	325	91.4
125E-FB	2.12	80	350	91.0
95C-FG	1.78	80	60	93.6
95E-FG	1.84	80	60	91.5
125C-FG	1.24	80	60	92.3
125E-FG	1.37	80	60	92.4

Los materiales silíceos SBA-16 con características básicas en su superficie son buenos candidatos para usarlos como catalizadores en la reacción de interes ya que presentan buena conversión (>90%) y selectividad (cercana al 100%). La fuerza básica (cantidad de N/gr de Si) y el diámetro de poro son parámetros importantes en la velocidad de la reacción, siendo el primero mucho de mucho más peso.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a Colciencias, Bogotá, Colombia por la ayuda mediante el programa "Apoyo a la comunidad científica nacional a través de doctorados nacionales, 2005.

BIBLIOGRAFÍA

1. Zheng, Y., X. Chen, and Y. Shen, *Commodity Chemicals Derived from Glycerol, an Important Biorefinery Feedstock.* Chemical Reviews, 2008. **108**(12): p. 5253-5277.
2. Kimura, H., *Oxidation assisted new reaction of glycerol.* Polymers for Advanced Technologies, 2001. **12**(11-12): p. 697-710.
3. Yoo, J.W., Z. Mouloungui, and R.R.W.-S.A.C.W.L.a.J.-S.C. Sang-Eon Park, *Catalytic carbonylation of glycerin by urea in the presence of zinc mesoporous system for the synthesis of glycerol carbonate*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2003, Elsevier. p. 757-760.
4. Aresta, M., et al., *A study on the carboxylation of glycerol to glycerol carbonate with carbon dioxide: The role of the catalyst, solvent and reaction conditions.* Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006. **257**(1-2): p. 149-153.

CARBONILACIÓN DE GLICERINA EMPLEANDO SISTEMAS CATALÍTICOS JERARQUICAMENTE DISPERSOS

V. Calvino-Casilda[1], M.A. Bañares[1], J.F. Fernandez[2] y F. Rubio-Marcos[2,3]

[1] Laboratorio de Espectroscopía Catalítica, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Marie Curie 2, 28049 Madrid, España. vcalvino@icp.csic.es
[2] Electroceramic Department, Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC, Kelsen 5, 28049 Madrid, Spain
[3] Departamento de Física de Materiales, UCM, 28040 Madrid, España

INTRODUCCIÓN

La utilización de la glicerina como materia prima química renovable, depende de su conversión eficiente a productos de alto valor añadido. El carbonato de glicerina es un producto de alto valor añadido de gran interés científico e industrial gracias al gran potencial de sus usos finales. La búsqueda de rutas para una producción efectiva de carbonato de glicerina a partir de materias primas renovables resulta de gran competitivad frente a aquellos procesos que venían utilizando derivados del petróleo [1]. Entre los diferentes métodos para la obtención de carbonato de glicerina se encuentran los que utilizan dióxido de carbono como agente de carbonilación en condiciones supercríticas (condiciones experimentales severas) así como dimetil carbonato o dialquil carbonatos. En el año 2000, Mouloungui y colaboradores utilizaron la urea como agente de carbonilación [2], patentando la síntesis de carbonato de glicerina empleando catalizadores de zinc (sulfato de zinc, organosulfato de zinc y resinas de intercambio iónico conteniendo zinc) a 150 ºC y 40 mbar obteniendo rendimientos de carbonato de glicerina del 86% en 2 horas, eliminando el amoníaco formado durante la reacción. Sin embargo este procedimiento presentaba un impedimento, el catalizador solo era parcialmente recuperado debido a que el sulfato de zinc es soluble en glicerina (catálisis homogénea). Resulta por lo tanto de gran interés diseñar nuevos catalizadores heterogéneos para la reacción de carbonilación de glicerina que permitan condiciones de reacción más moderadas y buenos rendimientos resultando beneficiosos tanto para el proceso como para el medioambiente y la sostenibilidad [3,4]. En el presente trabajo presentamos la preparación de catalizadores jerarquizados nano-microsoportados empleando un método de nanodispersión en ausencia de disolventes orgánicos (via seca) únicamente mezclando óxidos de diferente naturaleza (Co_3O_4 y ZnO). La actividad catalítica de estos catalizadores fue probada en la carbonilación de glicerina con urea siendo extendible su aplicación a cualquier otro ámbito de química orgánica.

EXPERIMENTAL

Los sistemas catalíticos Co_3O_4/ZnO fueron preparados por nanodispersión por vía seca incorporando las cantidades apropiadas de las nanopartículas de Co_3O_4 (0,5, 1, 5 y 10% en peso) y micropartículas de ZnO. El proceso consistió en dispersar las mezclas de Co_3O_4/ZnO, con bolas de ZrO_2 de 1 mm de diámetro en un contenedor de

nylon con capacidad de 60 cm^3 durante 5 min a 50 rpm utilizando un mezclador de tipo turbula. Los óxidos Co_3O_4 y ZnO fueron secados previamente a 110 °C durante 2 horas antes de la nanodispersion en seco.

Para la reacción de carbonilación, esta se llevó a cabo bajo activación térmica convencional (batch) a 140-145ºC utilizando cantidades equimolares de glicerina y urea y un 6% en peso del catalizador. El proceso se llevaba a cabo a presión atmosférica y en ausencia de disolventes eliminando el amoníaco formado en la reacción haciendo pasar un flujo de aire sobre la mezcla de reacción. La reacción fue estudiada por cromatografía de gases durante cuatro horas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La reacción de carbonilación de glicerina con urea se llevó a cabo utilizando como catalizadores los óxidos puros de Co_3O_4, ZnO, el sistema catalítico Co_3O_4/ZnO preparado por nanodispersion por vía seca a temperatura ambiente y tratado térmicamente a 500 ºC durante 36h. El ZnO puro no resultó ser mucho más activo que la reacción sin catalizador, sin embargo el óxido puro de Co_3O_4 resultó ser más activo y selectivo que en ausencia de catalizador. La mezcla de ambos óxidos mostraba actividad catalítica dependiendo del procedimiento de preparación y temperatura de tratamiento. Los catalizadores preparados a temperatura ambiente fueron los que presentaron mejores resultados ya que están caracterizados por presentar nuevas intercaras soporte-nanopartícula capaces de generar nuevas superficies reactivas que favorecen una alta actividad y selectividad catalítica en la reacción de carbonilación de glicerina con urea (Figura 1). Sin embargo, el tratamiento térmico de estos sistemas catalíticos provocaba la formación de especies cristalinas estables, $ZnCo_2O_4$, generando interfases catalíticamente inactivas al disminuir el número de sitios activos libres.

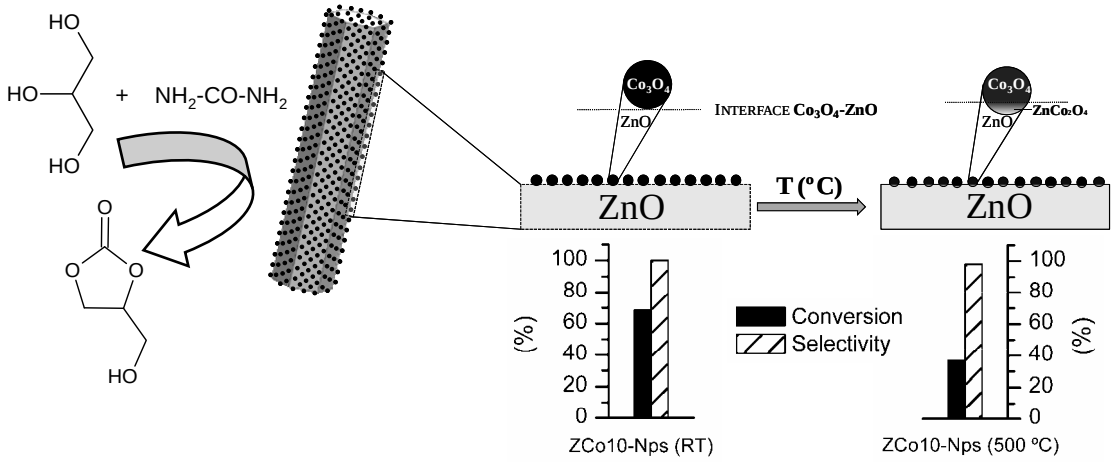


Figura 1. Carbonilación de glicerina con urea empleando sistemas catalíticos jerarquizados nano-microsoportados Co_3O_4(10%)/ZnO.

BIBLIOGRAFÍA

[1] C. Vieville, J.W. Yoo, S. Pelet and Z. Mouloungui, Catal. Lett. 56(1998)245
[2] S. Claude, Z. Mouloungui, J.-W.Yoo, A Gaset, US Patent. 6025504 (2000)
[3] M.J. Climent, A. Corma, P. de Frutos, S. Iborra, M. Noy, A. Velty, P. Concepción, J.Catal. 269(2010)140
[4] F.Rubio-marcos, V.Calvino-Casilda, M.A.Bañares and J.F.Fernandez, J.Catal.275(2010)288

EFECTO TÉRMICO Y CATALÍTICO EN EL REFORMADO CON VAPOR DE GLICEROL. INFLUENCIA DEL METAL Y DEL CARBURO DE SILICIO

L. M. Martínez T[1,2], M. Araque[1], M. A. Centeno[2], A. C. Roger[1,*]

[1]Laboratoire de Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse (LMSPC), UMR 7515 CNRS - Université de Strasbourg, Estrasburgo, 67087, Francia
[2] Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla CSIC-Universidad de Sevilla, Avda, Américo Vespucio 49, 41092, Sevilla. Email de contacto: [*]annececile.roger@unistra.fr

INTRODUCCIÓN

El 10% de los sub-productos del proceso de fabricación de biodiesel corresponde al glicerol. El desarrollo de una vía alternativa de aprovechamiento del glicerol resulta ser de mucho interés. En este sentido, los procesos de reformado favorecen la producción de gas de síntesis a partir del glicerol, con altos contenidos en hidrógeno que se puede utilizar como fuente de energía "renovable". El objetivo de este trabajo es estudiar la producción de hidrógeno por el reformado con vapor de glicerol sobre óxidos mixtos tipo fluorita de CeZr(Co,Rh). En general, se observó que la reacción de reformado con vapor de glicerol se encuentra acompañada de una descomposición térmica importante, la cual se favorece por la presencia de carburo de silicio (o de cuarzo) en el reactor. Esta descomposición favorece el comportamiento catalítico, ya que el catalizador por sí solo no es capaz de reformar el glicerol, a pesar de que la presencia de metal noble aumentó la estabilidad de los catalizadores hacia la producción de H_2. El papel del catalizador en esta reacción es reformar los productos de la descomposición del glicerol y/o reformar los productos gaseosos que son condensables, ya que la adsorción directa de la molécula de glicerol promueve, en todo los casos, la rápida desactivación del sistema catalítico.

EXPERIMENTAL

Se prepararon catalizadores mono-metálicos CeZrCo, CeZrRh y bi-metálicos CeZrCoRh [1,2], con una relación molar de CeZr de 65/35. Los sólidos se caracterizaron por DRX, TEM, TPR/TPD/TPO, superficie específica BET y espectroscopía Raman. La capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) se evaluó con ciclos de reducción/oxidación. La capacidad de la estructura para regresar a su estado catalítico inicial se estudió tras limpiar la superficie con oxígeno. El reformado con vapor de glicerol se realizó a 650ºC en un reactor recto de cuarzo con 55 mg de catalizador diluidos con 55 mg de carburo de silicio, y con un flujo líquido de alimentación de 0.0213g.min^{-1}, vaporizado con 31ml.min^{-1} de flujo gaseoso N_2:Ar (1:4 molar). Se utilizó una mezcla glicerol:agua de relación molar 1:9. Para la descomposición térmica se realizaron ensayos con lechos de SiC a diferentes temperaturas y con diferentes volúmenes de estos. Se utilizó un sistema de trampas para separar los productos en fase gas de los condensables. En fase gaseosa se detectaron: H_2, CO, CO_2, CH_4 y C_2H_4; y como productos condensables se analizaron: acetona, acetaldehído, acroleína, metanol, etanol, acetol, ácido acético, ácido propiónico, propilenglicol, etilenglicol, gliceraldehido y glicerol.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Por Raman se confirmó la presencia de vacantes de oxígeno en los catalizadores, estas favorecen la oxidación del carbón depositado en la superficie hacia CO_2. Tras la adición de los metales, se encontraron diferencias en la estructura del soporte y en el ancho de las bandas de Raman. Estos cambios confirman diferencias en el tamaño de la estructura y/o en las partículas metálicas, los cuales afectan el grado de interacción entre ellos. Estas interacciones influyen en las propiedades redox de los catalizadores (como se observó por TPR) y por supuesto, en su comportamiento catalítico para el reformado.

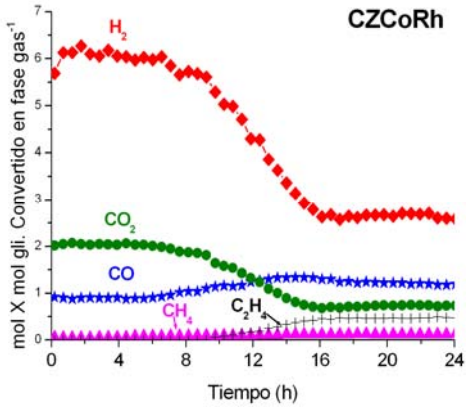


Figura 1. Distribución de productos

A nivel catalítico, la introducción de los metales favoreció en todos los casos la producción de H_2. La figura 1 muestra una distribución típica de productos en fase gaseosa a 650ºC. Para todos los catalizadores existen dos periodos estables. Al inicio (etapa I) todos los catalizadores son siempre muy activos y selectivos hacia la producción de H_2 (6 $molH_2/mol_{gli.convertido}$), luego (etapa II), tras la desactivación progresiva, la producción de H_2 es más baja y estable (2.5 $molesH_2/mol_{gli.\ convertido}$).

En el reformado con vapor de glicerol existen dos efectos que se superponen: el efecto térmico (descomposición de glicerol) y el efecto catalítico que favorece la producción de H_2 al inicio de la reacción, pero que disminuye con la desactivación. Los dos siempre están presentes, y solamente cuando el efecto catalítico desaparece por la desactivación, el efecto térmico se observa. La descomposición térmica del glicerol se favorece a partir de 600ºC. Con el SiC a 650ºC, una media de 30% de glicerol se convierte en productos gaseosos y una media de 10% se convierte en productos condensables. Los principales productos gaseosos de esta descomposición térmica son el etileno y el CO, sin embargo estos no corresponden a los principales productos obtenidos durante las primeras horas de reacción con los catalizadores (H_2 y CO_2). Por lo tanto, el efecto catalítico está unido a la capacidad que tiene el catalizador de reformar los productos de la descomposición térmica. En consecuencia, las diferencias en la actividad para los catalizadores de óxidos mixtos dependen de su capacidad para reformar los productos de la descomposición gaseosa y/o los productos condensables, lo cual está directamente relacionado con la clase de metal y las propiedades redox del catalizador. En este caso, la mayor estabilidad hacia la producción de H_2 se observó con el Rh, siendo la pareja CoRh la más activa. Este catalizador mostró la OSC más alta (1172 µmol $O_2.g_{catal}^{-1}$) sin perder fácilmente su capacidad para oxidarse/reducirse.

AGRADECIMIENTOS

Al programa ECOS-Nord N° C08P03 COLCIENCIAS/ICFES/ICETEX y al Ministerio de Ciencia e Innovación de España (Ref. Nº 2008-0559).

REFERENCIAS

[1] M. Araque, L. M. Martínez T, J. C. Vargas, A. C. Roger, Catal. Today doi:10.106/j. cattod.2010.11.066 (2011).

[2] M. Araque, J.C. Vargas, Y. Zimmermann and A.C. Roger. Int. J. Hydrogen Energy, doi. 10.106/j.ihydene.2010.11.012

OXIDACIÓN SELECTIVA DE GLICEROL EN FASE LIQUIDA SOBRE CATALIZADORES MONOMETÁLICOS SOPORTADOS EN CARBÓN

P. Pérez-Presas, M. C. Capel-Sánchez, S. Garcia-Rodríguez, J. M. Campos-Martín, J. L. G. Fierro

Grupo Energía y Química Sostenible (EQS), Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Marie Curie 2, Cantoblanco, E-28049 Madrid, http://www.icp.csic.es/eqs/
Email de contacto patricia.perez@icp.csic.es

INTRODUCCIÓN

El glicerol se genera en grandes cantidades como co-producto del proceso de fabricación de biodiesel. Dado el gran impacto económico y medioambiental que tiene este co-producto en la biorefinería industrial, se están explorando alternativas de valorización lo que redundará en un proceso integrado de producción d biodiesel más atractivo. Se han estudiado diferentes procesos catalíticos con el objeto de transformar el glicerol en productos de mayor valor añadido, tales como la oxidación, hidrogenolisis, transesterificación, deshidratación, eterificación, etc. [1]. La reacción de oxidación se realiza en fase líquida con aire empleando catalizadores metálicos soportados en carbón activo. Los mejores resultados se obtienen cuando el medio de reacción es básico. [2]

En este trabajo se estudia la oxidación en fase líquida del glicerol utilizando diversos catalizadores de metales soportados en carbón. Se ha evaluado el efecto del metal, del soporte y las condiciones de reacción en la selectividad y la actividad catalítica.

EXPERIMENTAL

Los catalizadores se prepararon empleando diferentes metales (Au, Pt, Pd, Ru) y dos tipos de soporte de carbon con diferentes propiedades texturales; un negro de humo (Vulcan XC 72R) y un carbon activo (NORIT R 2030). La incorporación de los metales se realizó empleando el procedimiento más adecuado según los diferentes métodos descritos en bibliografía para cada metal: Au por inmovilización de sol [3], Ru por impregnación [4], y Pt y Pd mediante el método de los polioles [5]. Como referencia se ha empleado un catalizador comercial del Johnson-Matthey 20 % en peso de Pt soportado en negro de humo. Los catalizadores obtenidos se caracterizaron mediante análisis químico (ICP-OES), isotermas de adsorción física denitrógeno, XRD, TEM, y XPS.

Los catalizadores se utilizaron en la reacción de oxidación de glicerina con aire. En un reactor de tanque agitado (Autoclave Engineers) se mezclaron 150 mL de una disolución 1.5 M de glicerina en agua con NaOH (relación molar NaOH:glicerina = 1). Una vez que se completa la disolución de NaOH, se adiciona el catalizador en una relación molar glicerina:metal = 2460). La mezcla se presurizó a 3 bar y se calentó a 60 ºC. La reacción se inició con la agitación a 2000 rpm. Los productos de reacción se analizaron mediante HPLC, utilizando un equipo Agilent 1200 equipado con dos detectores: RID y UV-Vis (210 nm), una columna Biorad Aminex HPX-87H

termostatizada a 60 ºC, empleando un flujo de fase móvil de 0,6 mL/min de una disolución H_2SO_4 (0,01M).

RESULTADOS Y DISCUSION

Los datos de caracterización mostraron que ni el tamaño y la morfología (XRD y TEM) ni el estado de oxidación de los metales (XPS) están afectados por el tipo de soporte empleado. Sin embargo, los datos de actividad catalítica fueron claramente diferentes. El catalizador preparado con el soporte de carbon mesoporoso (negro de humo) es más activo a tiempos cortos de reacción que el preparado con carbón activo. Aunque ambos catalizadores se desactivan con el tiempo de reacción, el catalizador preparado con negro de humo se desactiva más rápido, alcanzado una conversión final menor que el equivalente con carbon activo. Este fenómeno está relacionado con las diferentes propiedades texturales del soporte: el negro de humo tiene un tamaño de poro mucho mayor que el carbón activo facilitando el acceso de los reactivos al centro activo. El tipo de soporte también afecta a la selectividad al producto principal (ácido glicérico): el catalizador preparado con el soporte de negro de humo es más selectivo (70 %) que el preparado con carbón activo (50 %).

La dispersión metálica (XRD y TEM) fue muy similar en todos los catalizadores. No obstante, la actividad catalítica varió en función del tipo de metal: Pd > Au > Pt > Ru. Ningún catalizador alcanza conversión completa, y en alguno de ellos se observa una disminución de la actividad catalítica a tiempos largos de reacción. Los valores de conversión del catalizador de Ru fueron muy bajos, pero no se apreció una disminución de la conversión a tiempos largos de reacción. La distribución de los productos está afectada ligeramente con el metal. En todos los casos, el producto principal es el ácido glicérico debido a que en un medio básico se favorece la oxidación del grupo OH secundario [2]. El orden de selectividad a ácido glicérico fue Pd (80 %)> Ru > Au > Pt.

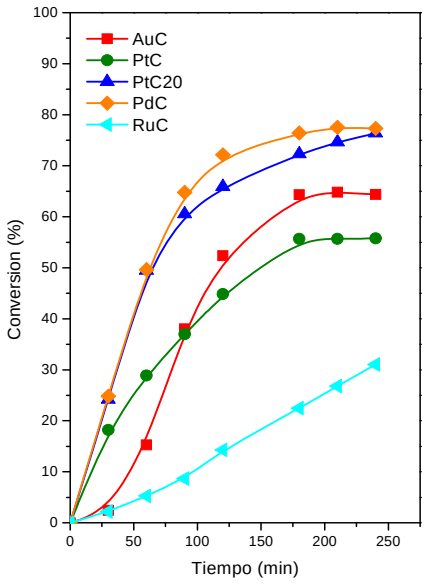


Figura 1. Curvas conversión de glicerina- tiempo. Efecto del metal.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece la financiación de este trabajo al MICINN (CTQ2010-19157-C03-01) y al CSIC (201080E008 y 201180E038)

BIBLIOGRAFÍA

[1] C.H.C. Zhou, J.N. Beltramini, Y.X. Fan and G.Q.M. Lu, *Chem. Soc. Rev.*, 37 (2008) 527.
[2] Y. Zheng, X. Chen, and Y. Shen, *Chem. Rev.* 108 (2008) 5253
[3] N. Dimitratos, J.A. Lopez-Sanchez, J.M. Anthonykutty, G. Brett, A.F. Carley, R.C. Tiruvalam, A.A. Herzing, C.J. Kiely, D.W. Knight and G.J. Hutchings, Phys. Chem. Chem. Phys., 11 (2009) 4952.
[4] D. Larcher and R. Patrice, J. Sol. State Chem., 154 (2000) 405.
[5] W.Z. Li, C.H. Liang, W.J. Zhou, J.S. Qiu, Z.H. Zhou, G.Q. Sun and Q. Xin, J. Phys. Chem. B, 107 (2003) 6292.

REVALORIZACIÓN DE GLICEROL: ESTUDIO DE CATALIZADORES TIPO HIDROTALCITA EMPLEANDO REACTORES BATCH Y EN CONTINUO

M.G. Álvarez[1], R.J. Chimentão[1], A.M. Segarra[1], F. Figueras[2], F. Medina[1]

[1] *Universitat Rovira i Virgili, 43007 Tarragona, España*
[2] *Institut de Reserches sur la Catalyse du CNRS, 69626 Villeurbanne, Francia*
mayra.garcia@urv.cat

INTRODUCCIÓN

Debido al agotamiento de las reservas fósiles, existe la imperante necesidad de desarrollar una industria basada en fuentes renovables que encuentre sustitutos para aquellos productos derivados de la industria del petróleo. Como consecuencia de una demanda energética creciente, en los últimos años se ha incrementado la producción de biodiesel a partir de la transesterificación de triglicéridos con metanol o etanol, generándose un exceso de producción de glicerol y provocando que su precio disminuya considerablemente. Por este motivo, durante los últimos años se han publicado un gran número de artículos reportando diferentes métodos para la revalorización del glicerol.

El glicerol carbonato (GC) y sus ésteres son derivados del glicerol de gran interés para la industria química. Su baja toxicidad, baja inflamabilidad y baja presión de vapor los convierten en compuestos con un gran potencial para su utilización como disolventes no volátiles en pinturas o tintes, como intermedio químico para la síntesis farmacéutica o en cosmética, como biolubricantes [1] o para la síntesis de nuevos polímeros (como poliglicerol) [2].

La síntesis industrial actual de glicerol carbonato supone la utilización de bases homogéneas como NaOH lo que comporta numerosos inconvenientes tales como la difícil separación al final de la reacción, problemas de corrosión de los reactores o la generación de efluentes acuosos debido a la neutralización de las bases. Por este motivo la catálisis heterogénea ha ido cobrando mayor importancia en la catálisis básica y se han estudiado diferentes materiales catalíticos con propiedades básicas, tales como óxidos o hidróxidos, además de materiales mesoporosos funcionalizados. [3] Por otra parte, la mayoría de los procesos de producción en química fina se llevan a cabo en reactores tipo batch, lo que supone pasar por un proceso de separación y lavado del catalizador; así, el cambio a sistemas en continuo simplifica los procesos aumentando la eficiencia lo cual supone un avance en el campo de la química verde.

Por todo ello, los objetivos de este trabajo fueron la preparación de catalizadores básicos a partir de materiales tipo hidrotalcita (HT) preparados por métodos convencionales y probar su comportamiento catalítico en la obtención de glicerol carbonato empleando sistemas batch y en continuo. Para el sistema en continuo se prepararon cristales nanométricos de HT soportados en partículas de Al_2O_3 de tamaño controlado evitando así pérdidas de presión en el reactor.

EXPERIMENTAL

Se sintetizaron diferentes HTs de Mg y Al por coprecipitación con relaciones molares Mg/Al=2, 3 y 4. La activación de estos materiales se hizo por calcinación

(HTOx) en aire durante 5 h a 450 ºC (10 ºC/min) o por rehidratación en fase líquidad de los óxidos durante 1 h con ultrasonidos (HTrx). Las HT soportadas se prepararon por impregnación de partículas de Al_2O_3 (Ø=0.2-0.3 mm) con una disolución de sales Mg y Al (p/p=20%). Las partículas impregnadas se secaron a 100 ºC durante 24 h y posteriormente se calcinaron durante 5 h a 450 ºC (10 ºC/min). La hidratación de los óxidos mixtos soportados se hizo en un reactor autoclave a 200 ºC durante 12 h, obteniéndose cristales de HT soportados. (HT-Al_2O_3)

Los test catalíticos en batch se realizaron a 130 ºC y 1 atm. con 0.3 g de catalizador (HT) en polvo. La reacción se llevó a cabo sin disolvente y con un exceso de dietil carbonato (DEC). Los tests catalíticos en continuo se realizaron en un reactor de cuarzo de lecho fijo precalentado a 130 ºC con los catalizadores soportados en Al_2O_3. Se mantuvo la relación entre glicerol y DEC y se utilizó dimetil sulfóxido (DMSO) como disolvente para favorecer el flujo de alimentación (0.05 mL/min).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los catalizadores se caracterizaron por análisis elemental, difracción de RX, y fisisorción de N_2. La basicidad se determinó por TPD-CO_2. Los materiales de partida y los rehidratados mostraron las líneas de difracción características de compuestos tipo hidrotalcita. Los óxidos mixtos obtenidos presentaron estructura periclasa. Las HT soportadas presentaron las señales típicas del soporte, además de los planos de difracción (003) y (006) característicos de la HT.

Las HT soportadas presentaron picos a temperaturas relativamente elevadas que no se observan en el soporte. La temperatura de desorción de CO_2 de estos materiales es mayor que la que se observa para las HT bulk. El número total de sitios básicos varía muy poco entre catalizadores calcinados y rehidratados. La principal diferencia es un aumento del número de sitios Brönsted en las muestras rehidratadas.

Los resultados experimentales manifestaron que el tipo de basicidad es un parámetro importante en la reacción de transesterificación de glicerol. (Fig. 1) Así, los catalizadores que presentan basicidad de Brönsted (rehidratados) mostraron una mayor actividad. (Fig. 1A) Además, la mayor adsorción del sustrato en los centros Brönsted parece favorecer la transesterificación consecutiva del GC a glicerol dicarbonato (GDC). Los catalizadores se pudieron reutilizar en 3 ciclos consecutivos sin apenas cambios en la conversion. Las HT soportadas se mostraron estables durante el tiempo de reacción. (Fig. 1B)

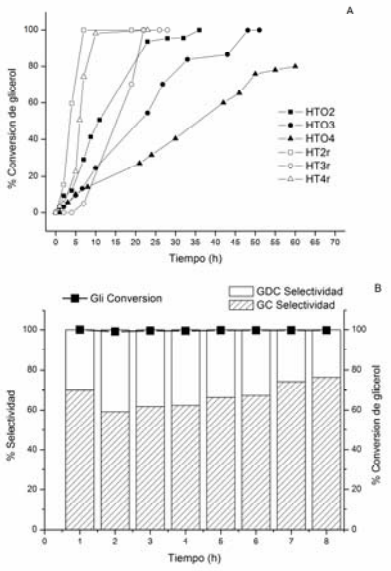


Fig. 1. Conversión de glicerol en: A) reactor tipo batch y B) reactor en continuo.

BIBLIOGRAFÍA

[1] D. Herault, A. Eggers, A. Strube and J. Reinhard, DE101108855A1 (2002).
[2] G. Rokicki, P. Rakoxzy, P. Parzuchowski and M. Sobiecki, *Green Chem.*, **7** (2005) 529.
[3] Y.V.S. Rao, D.E. De Vos and P. Jacobs, *Andgew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36** (1997) 2661.

USO DE HIDROCALUMITAS CALCINADAS COMO CATALIZADORES EN LA REACCIÓN DE ETERIFICACIÓN DE GLICEROL

E. Pérez [1], **Y. Cesteros** [1], **L. Marsal** [2], **M.C Pujol** [1], **P. Salagre** [1]

[1] *Fac. Química, EMaS, URV, C/Marcel·lí Domingo s/n 43007 Tarragona*
[2] *ETSE, EMaS, URV, Avda/ Països Catalans núm. 26 43007 Tarragona*
elena.perez@urv.cat

INTRODUCCIÓN

El glicerol es un subproducto de la obtención del biodiésel. La expansión de la producción del biodiésel y la bajada de precios del glicerol, hace que éste se convierta en un importante reactivo de partida en la industria química. Es por ello que aparece como una necesidad encontrar nuevas salidas para el exceso de glicerol en los mercados, transformándolo en productos de valor añadido. Nuevos e innovadores procesos catalíticos basados en su uso se han ido desarrollando [1]. Entre los estudios realizados hasta el momento una posibilidad interesante es el uso de la catálisis heterogénea para la conversión del glicerol en di- y triglicerol mediante eterificación selectiva. Ambos son productos de interés en la industria cosmética y farmacéutica. Recientemente han aparecido publicaciones que muestran resultados prometedores en esta reacción utilizando diferentes catalizadores heterogéneos, destacando entre otros los óxidos de metales alcalinotérreos [2].

Las hidrocalumitas, o sal de Friedel $[Ca_2Al(OH)_6]Cl_2 \cdot H_2O$, se derivan de la familia de los hidróxidos laminares (LDHs) de fórmula general $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)_2]^{x+}\text{-}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$. La estructura de estos LDHs se construye a base de apilar láminas octaédricas positivamente cargadas $(M^{2+},M^{3+})(OH)_6$ de tipo brucita $Mg(OH)_2$ y espacios interlaminares cargados negativamente de aniones y moléculas de agua. En el caso de las hidrocalumitas, los iones Ca^{2+} y Al^{3+} están ordenados en las láminas de hidróxido [3]. Estos materiales son fáciles y económicos de preparar, tienen interesantes propiedades ácido-base y capacidad de intercambio aniónica. La calcinación de la hidrocalumita a temperaturas entre 400º y 600ºC lleva a la formación de un óxido básico mixto y amorfo de $Ca(Al)O_x$ [4]. El objetivo de este trabajo es preparar hidrocalumitas de forma convencional y con microondas y estudiar su comportamiento catalítico en la reacción de eterificación del glicerol a poligliceroles de bajo peso molecular.

EXPERIMENTAL

Las hidrocalumitas (HC), con proporción Ca/Al 2:1, se han preparado de acuerdo a la metodología ya publicada [5] siempre en atmósfera de N_2 para impedir la adsorción de CO_2 y se han envejecido utilizando procedimientos de calentamiento convencional o microondas; en autoclave o reflujo, como se muestra en la Tabla 1. Para el test catalítico, se han utilizado hidrocalumitas calcinadas (cHC), (en mufla convencional a 450ºC durante 15h), en la reacción de eterificación de glicerol a 240ºC. Se ha utilizado un sistema Dean-Stark para recoger el agua y la acroleína formada, con un 2% de catalizador y en presencia de N_2. Los productos se han analizado mediante

cromatógrafo de gases después de haberlos derivado mediante sililación. Los resultados se han comparado a los de la mezcla CaO(70%)+MgO(30%) comercial. Las HC y las cHC fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X (XRD), microscopía de transmisión electrónica (TEM) y fisisorción de N_2 (área BET).

Tabla 1. Tratamientos de envejecimiento para las hidrocalumitas.

Nomenclatura	Recipiente envejecimiento	Calentamiento envejecimiento	T (ºC)	t (h)
$HCR_{24}(60)$	reflujo	convencional	60	24
$HCMW_1(80)$	autoclave	microondas	80	1

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En cuanto a la caracterización de las hidrocalumitas preparadas, se han observado difractogramas característicos de estos materiales laminares. Los compuestos presentan difractogramas parecidos, lo que sugiere isoestructuralidad; sin embargo, muestran diferentes valores de cristalinidad, siendo la preparada en microondas la más cristalina. Las HC calcinadas se han empleado como catalizadores en la reacción de eterificación de glicerol a diglicerol (Fig. 1):

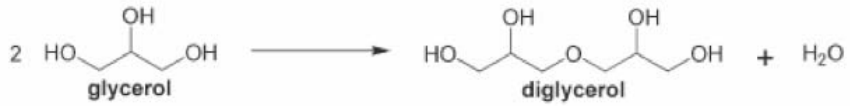


Figura 1. Reacción de eterificación de glicerol a diglicerol.

Las hidrocalumitas calcinadas presentan áreas BET con valores de 6 ($cHCMW_1(80)$) y 26 ($cHCR_{24}(60)$) m^2/g. A partir de los resultados de los tests catalíticos (ver Tabla 2), podemos decir que todos los catalizadores fueron activos para la reacción de eterificación, siendo la $cHCMW_1(80)$ la que obtuvo una menor conversión pero más alta selectividad hacia el diglicerol.

Tabla 2. Conversiones catalíticas y selectividades a 24h de reacción.

		Selectividades (%)	
Catalizador	Conversión	Diglicerol	Triglicerol
CaO+MgO	88	35	<5
$cHCR_{24}(60)$	36	21	<5
$cHCMW_1(80)$	24	85	<5

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el soporte financiero del Ministerio de Educación y Ciencia de España y fondos FEDER (CTQ2009-12520-C03-02).

BIBLIOGRAFÍA

[1] A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski, F. Lindner, *Green Chem*. 10 (2008) 13.
[2] A. M. Ruppert, J. D. Meeldijk, B. W. M. Kuipers, B. H. Ern, B. M. Weckhuysen, *Chem. Eur. J.* 14 (2008) 2016.
[3] L. Vieille, I. Rousselot, F. Leroux, J-P. Besse, C. Taviot-Guého, *Chem. Mater.* 15 (2003) 4361
[4] M. Mora, M.I López, C. Jiménez-Sanchidrián, J.R Ruiz, *Catal Lett.* 136 (2010) 192.
[5] M.J Campos-Molina et al, *Energy Fuels* 24 (2010) 979.

REFORMADO EN FASE ACUOSA DE GLICERINA CON CATALIZADORES DE Ni IMPREGNADOS Y COPRECIPITADOS

A. Valiente [1], **M. Oliva**[1,2], **J. Ruíz**[1,2], **J. Arauzo**[1,2], **L. García** [1,2]

[1] *Dpto. de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Universidad de Zaragoza, María de Luna 3, 50018 Zaragoza.*
[2] *Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), Universidad de Zaragoza, Mariano Esquillor SN, 50018 Zaragoza.*
@: luciag@unizar.es

INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años, la demanda y producción de biodiesel se ha incrementado considerablemente debido al agotamiento de los recursos fósiles y los problemas medioambientales asociados a ellos como son la emisión de gases con efecto invernadero, como el CO_2, y otros contaminantes. El coste del biodiesel es la principal barrera para su comercialización, por ello la valorización de los subproductos generados en su producción, como la glicerina, y la transformación en productos valiosos es una opción para reducir el coste total de producción de biodiesel. Dentro de las tecnologías de producción de hidrógeno a partir de glicerina se están estudiando actualmente: reformado con vapor de agua, reformado autotérmico, reformado en agua supercrítica, oxidación parcial y reformado en fase acuosa (APR).

En el presente trabajo se va a estudiar el reformado en fase acuosa. Este tipo de proceso tiene algunas ventajas en comparación con el reformado en fase vapor [1]. Una de las ventajas más importantes es la gran disminución en el consumo energético, debido a que la alimentación (agua y compuestos oxigenados) no se vaporiza, porque se trabaja en fase líquida, lo cual se consigue a través de la presión que se alcanza en el sistema.

EXPERIMENTAL

Se han seleccionado catalizadores basados en Ni, preparados por dos métodos. Dos de ellos se prepararon mediante el método de coprecipitación (Ni-Al y Ni-Mg-Al), a partir de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ y además se empleó como modificador del soporte $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ usando amoniaco en disolución acuosa como agente precipitante y calcinándolo en atmósfera de aire hasta la temperatura final de 750 ºC [2]. Los otros dos catalizadores se prepararon por impregnación a humedad incipiente, con un contenido de 10% en peso de Ni, añadiendo una disolución acuosa de Ni $(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ sobre los distintos soportes objeto de estudio, γ-Al_2O_3 y MgO. Después de su preparación ambos fueron sometidos a una etapa de secado y otra de calcinación en atmósfera de aire hasta la temperatura final de 750 ºC durante 3 horas.

Los experimentos se llevaron a cabo en una instalación a microescala de lecho fijo con flujo ascendente que trabaja a altas presiones y consta de un reactor de acero inoxidable. El lecho está formado por una mezcla de catalizador y arena. Mediante una

bomba de HPLC se alimenta de manera continua la disolución acuosa del compuesto a reformar, generalmente de naturaleza oxigenada, en este caso se trata de una disolución acuosa de glicerina. La corriente que sale del reactor se despresuriza, se enfría y se separa en dos fracciones, una líquida y otra gaseosa. La corriente líquida está compuesta mayoritariamente por agua y glicerina no reaccionada. La corriente gaseosa se analiza mediante un Micro-GC en línea que permite el análisis de H_2, CO_2, CO, CH_4, C_2H_6, C_3H_8 y N_2. Las condiciones experimentales utilizadas han sido de 227 ºC y 33 bar utilizando una disolución acuosa de glicerina al 5% en peso. El caudal de alimentación ha sido de 1 ml/min y la relación peso de catalizador/caudal de glicerina ha sido de 20 g catalizador min/g glicerina. Previa a la reacción de reformado en fase acuosa, el catalizador se reduce in situ en una corriente de hidrógeno a 650 ºC, que se mantiene durante 1 hora.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos muestran mayor selectividad a hidrógeno y menor selectividad a alcanos al emplear catalizadores impregnados frente a los preparados por coprecipitación. Para los catalizadores impregnados, el aumento de la basicidad del soporte, es decir al utilizar MgO, implica un aumento en la selectividad a hidrógeno.

Por el contrario, los valores de conversión de carbono a gases son significativamente mayores para los catalizadores coprecipitados. Dentro de éstos se observa que al modificar el soporte con Mg se obtienen rendimientos más altos para la mayoría de los gases que se generan con la excepción del CO.

Tabla 1. Resultados catalíticos del reformado en fase acuosa de la glicerina.

Catalizador	Ni-Al	10% Ni/Al_2O_3	Ni-Mg-Al	10% Ni/MgO
Balance	0,9743	0,9736	0,9731	0,9620
Conversión de carbono a gas	13,23 %	3,29 %	22,82 %	4,05 %
Rendimientos (g/g glicerina):				
H_2	0,0058	0,0019	0,0069	0,0031
CO_2	0,1382	0,0349	0,1813	0,0393
CO	0,0026	0,0015	0,0009	0,0011
CH_4	0,0155	0,0026	0,0299	0,0042
C_2H_6	0,0015	0,0002	0,0022	0,0001
C_3H_8	0,0006	0,0000	0,0007	0,0000
Selectividad (%):				
H_2	28,37	40,36	23,92	54,85
Alcanos	25,58	17,40	33,13	22,42

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN) (Proyecto ENE2010-18985) la financiación recibida y la beca FPI concedida a Ana Valiente (ref. num.: BES-2008-006775).

BIBLIOGRAFÍA

[1] Davda R.R, Shabaker J.W, Huber G.W, Cortright R.D, Dumesic J.A, *Appl Catal B* 56, (2005) 171-186.
[2] Medrano J.A., Oliva M., Ruiz J., Garcia L., Arauzo J., *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 85, (2009) 214–225.

REFORMADO DE GLICEROL EN FASE ACUOSA SOBRE CATALIZADORES Pt-Sn SOPORTADOS EN CARBON

L. Pastor, J.C. Serrano-Ruiz*, R. Buitrago, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso

Departamento de Química Inorgánica-Instituto Universitario de Materiales de Alicante, Universidad de Alicante, Apartado 99,03080. Alicante (España)

e-mail: jcserrano@ua.es

INTRODUCCIÓN

Las cada vez más escasas reservas de combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas natural), junto con los graves problemas medioambientales creados por el uso masivo de los mismos, han llevado a nuestra sociedad a la búsqueda de nuevas fuentes de energía. La producción de combustibles como el etanol y el biodiesel a partir de biomasa se plantea como una de las soluciones más viables para la sustitución del petróleo a corto plazo. En este sentido, la industria del biodiesel ha experimentado un importante auge en los últimos años, y se espera que la producción mundial sobrepase los 45000 millones de litros en 2020 [1]. El principal subproducto de esta importante industria es el glicerol (1,2,3 propanotriol), que se obtiene en grandes cantidades (100 kg por cada tonelada de biodiesel) en forma de disolución acuosa concentrada. Por tanto, el diseño de rutas catalíticas que permitan la valorización de glicerol acuoso ha adquirido una gran importancia en los últimos años [2]. Uno de los procesos catalíticos más interesantes para el tratamiento del glicerol en fase acuosa es el reformado. Mediante esta reacción, disoluciones acuosas concentradas de glicerol (como las obtenidas de las plantas de biodiesel) son convertidas en una corriente gaseosa mezcla de H_2, CO y CO_2, a temperaturas y presiones moderadas, sobre catalizadores metálicos [3]. Al contrario que el clásico reformado de etanol, el reformado de glicerol puede ser llevado a cabo a temperaturas suaves (250-350ºC), lo que permite un mejor control sobre la composición de la fase gaseosa (gas de síntesis o corrientes ricas en H_2) y sobre las reacciones indeseadas lo que permite, en última instancia, un alargamiento de la vida útil del catalizador. Los catalizadores típicamente usados para llevar a cabo el reformado de glicerol en fase acuosa están basados en metales nobles como el Pt soportados sobre carbón. El Pt favorece reacciones de rotura de enlaces C-C (que generan CO_x e H_2) frente a reacciones de rotura de enlaces C-O (que producen hidrocarburos), y por eso es el metal más usado en este tipo de reacciones. En este trabajo nos hemos planteado la utilización de catalizadores Pt-Sn/C en la reacción de reformado de glicerol en fase acuosa. El objetivo del trabajo es analizar el efecto de la adición del Sn sobre las propiedades catalíticas del Pt en esta reacción. En este sentido, se estudia el efecto del Sn sobre la estabilidad del catalizador en reacciones de larga duración, relación molar H_2/CO en la corriente gaseosa, producción de hidrocarburos C_1-C_3 y capacidad para catalizar la reacción de water-gas shift (WGS) y, con ello, producir corrientes ricas en H_2.

EXPERIMENTAL

Se prepararon catalizadores Pt-Sn/C con un contenido en Pt del 5% en peso y con relaciones Pt-Sn variables. El carbón utilizado fue el RGC-30, suministrado por MeadWestvaco. Este material se impregnó con disoluciones en acetona de H_2PtCl_6 y $SnCl_2{\cdot}2H_2O$ durante 12 horas, y posteriormente se evaporó la acetona y se secó en sólido a 110 ºC durante 12 horas. Previo a su utilización en los test catalíticos, los catalizadores fueron reducidos en el mismo sistema de reacción bajo una corriente de H_2 a una temperatura de 250ºC durante 2 horas.

Los ensayos catalíticos se realizaron en un sistema de reacción comercial suministrado por la empresa PID (Microactivity Reference), que consta de dos bombas HPLC para líquidos, sistema para la adición y control de tres gases diferentes, un reactor de cuarzo (1 cm d.i.), un horno, una válvula de 6 vías que permite tener la muestra en flujo de reactivos o en atmosfera inerte, un sistema de evaporación "flash" y todas las conducciones dentro de una cámara caliente con control de temperatura. El equipo se encuentra acoplado a un CG Agilent 6890N con sistema de doble columna para el análisis de los productos gaseosos de reacción.

La reacción de reformado se llevó a cabo a diferentes temperaturas, presiones y velocidades espaciales, a fin de encontrar las condiciones óptimas de reacción para cada catalizador y para estudiar en detalle el efecto del Sn sobre las mismas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los catalizadores preparados mostraron una alta actividad catalítica para el reformado de mezclas concentradas de glicerol en agua (hasta en un 80 % en peso). Se observó un efecto claro del Sn en la composición de la fase gas (relación H_2/CO) favoreciendo reacciones de WGS y limitando la producción de productos no deseados como metano, etano y propano. Además, la adición de estaño mejoró la estabilidad del catalizador Pt/C en condiciones duras de reacción (350 ºC, altas presiones y disoluciones concentradas de glicerol).

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación (proyecto MAT2010-21147) y la Generalidad Valenciana (PROMETEO/2009/002 - FEDER).

BIBLIOGRAFIA

[1] http://www.biodieselmagazine.com/article.jsp?article_id=4080

[2] M. Pagliaro, M. Rossi, Future of glycerol, new usages for a versatile raw material, RSC publishing, 2008, Cambridge, UK.

[3] R.R. Soares, D.A. Simonetti, J.A. Dumesic, Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 3982 3985.

REFORMADO CATALÍTICO DE GLICERINA CON VAPOR DE AGUA UTILIZANDO UN CATALIZADOR Ni/Al COPRECIPITADO

F. Bimbela, L. Soto, J. Ruiz, L. García, R. Bilbao

Grupo de Procesos Termoquímicos,
Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) – Universidad de Zaragoza
luciag@unizar.es

INTRODUCCIÓN

La glicerina o glicerol (CH_2OH-$CHOH$-CH_2OH) es un subproducto que se obtiene en la producción de biodiesel [1]. Como consecuencia del auge en la producción de este biocombustible, la producción de glicerina ha aumentado notablemente. La valorización de la glicerina es importante para poder disminuir los altos costes que tiene actualmente la producción del biodiesel [2].

El presente trabajo tiene por objetivo la valorización de glicerina mediante reformado catalítico con vapor de agua para producir un gas de síntesis rico en hidrógeno. Los catalizadores Ni/Al coprecipitados permiten lograr una alta selectividad a hidrógeno y una alta actividad de reformado. Además, presentan la ventaja de su bajo coste si se comparan con catalizadores basados en metales nobles, como el Pt [3].

El objetivo del presente trabajo es estudiar la influencia de variables del proceso como la temperatura de reacción (450-650 ºC) y la relación peso de catalizador/caudal másico de glicerina (W/m_{org} = 1-8 $g_{catalizador}$·min/$g_{glicerina}$) sobre el reformado catalítico de disoluciones acuosas de glicerina a presión atmosférica. Para el estudio se ha utilizado un catalizador de Ni/Al coprecipitado con relación molar Ni/(Ni+Al)x100 = 28%, debido a los buenos resultados obtenidos en estudios preliminares en reformado catalítico con vapor de agua de otros compuestos oxigenados [3,4].

EXPERIMENTAL

Los experimentos han sido realizados en una instalación de lecho fijo a microescala. El reactor tubular de cuarzo posee un diámetro interno de 9 mm y una longitud de 32,5 cm. El lecho está constituido por arena, utilizada como relleno inerte, y catalizador. Una descripción más detallada tanto de la instalación como del catalizador puede encontrarse en trabajos previos [3,4]. El estudio se efectuó con una disolución acuosa de glicerol (Fluka, 99,5%) del 10% en peso en agua desionizada "Milli-Q. Así, la relación molar H_2O/C es igual a 15.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados del efecto de la temperatura de reacción en las condiciones experimentales estudiadas (S/C=15, W/m_{org} = 8 g catalizador min/g glicerina) se muestran en la Tabla 1. El aumento de temperatura provoca un aumento en el

rendimiento a H_2, a CO y a CO_2. Solamente se obtiene CH_4 a 450 ºC. La conversión de carbono a gas aumenta con la temperatura.

Tabla 1. Reformado de glicerina con vapor de agua. Efecto de la temperatura

Temperatura (ºC)	*450*	*550*	*650*
Carbono convertido a gas (%)	76,81	95,07	103,81
Rendimientos a gases ($g/g_{glicerina}$)			
H_2	0,120	0,144	0,148
CO	0,082	0,090	0,105
CO_2	0,919	1,221	1,323
CH_4	0,019	0,000	0,000

La relación W/m_{org} fue analizada para unas condiciones experimentales de S/C = 15 y T = 600 ºC. En la Figura 1 se muestra la evolución del porcentaje de carbono convertido a gas con el tiempo. La conversión de carbono a gas aumenta conforme lo hace la relación W/m_{org}, siendo los valores iniciales similares para relaciones de 8 y 4 g catalizador min/g glicerina. Se mantuvo una conversión completa durante 2 h para W/m_{org} = 8 g catalizador min/g glicerina.

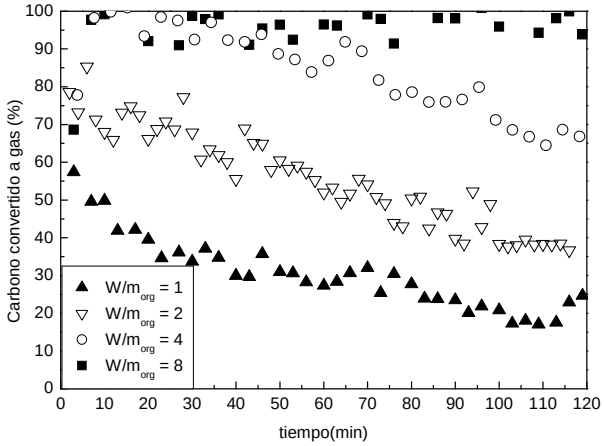


Figura 1. Efecto de la relación W/m_{org}. Evolución del carbono convertido a gas con el tiempo. Condiciones de operación: T=600 ºC; S/C= 15; $Q_{líquido}$ = 0,24 mL/min.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento al Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN) (Proyecto de Investigación ref. ENE2010-18985) por proporcionar la financiación para el desarrollo de este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

[1] E. Lotero, J.G. Jr, D. Bruce, K. Suwannakarn, Y, Catalysis 19 (2006) 41-84.
[2] B. Dou, G.L. Rickett, V. Dupont, P.T. Williams, H. Chen, Y. Ding, M. Ghadiri, Bioresource Technology 101 (2010) 2436-42.
[3] F. Bimbela, M. Oliva, J. Ruiz, L. García, J. Arauzo, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 85 (2009) 204-213.
[4] F. Bimbela, M. Oliva, J. Ruiz, L. García, J. Arauzo, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 79 (2007) 112-120.

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA APLICACIÓN DE CATALIZADORES EN LA PIRÓLISIS DE LODO EDAR.

M. Azuara , I.Fonts, G. Gea y M.B. Murillo.

Grupo de Procesos Termoquímicos, Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón, Universidad de Zaragoza.
C/ Mariano Esquillor, S/N, Zaragoza, España.
mazuara@unizar.es

INTRODUCCIÓN

El lodo de Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR), constituye un residuo de origen biológico que debe ser tratado convenientemente para garantizar que las vías de evacuación del mismo minimicen sus efectos nocivos sobre el medio ambiente. Debido a la variabilidad de las características de las aguas residuales, el lodo es un tipo de residuo bastante heterogéneo tanto física como químicamente. La Directiva 91/271/CEE ha obligado a los estados miembros a instalar EDAR en los núcleos urbanos que cumplen unas determinadas características, trayendo consigo una mayor generación de lodos. A raíz de esta directiva, ha entrado en vigor en España, el II Plan Nacional de Lodos de Depuradora, II PNLD (2007-2015), que expone en el mismo las vías de gestión de lodos. Una de las nuevas alternativas de gestión de los lodos que aparece en dicho PNLD es la pirólisis que junto con otros tipos de valorización alternativos debería gestionar el 18% de los lodos para 2015.

La pirólisis consiste en la descomposición térmica de un material en atmósfera inerte. Durante este proceso se generan tres productos [1]: gas de pirolisis, líquido de pirolisis y residuo carbonoso o char. El rango de temperaturas usado oscila entre los 500 y 900 ºC. La pirolisis busca la eficiencia energética mediante la generación de compuestos químicos secundarios y/o calor. Entre las ventajas de la pirólisis frente a otros procesos termoquímicos está la de producir un líquido susceptible de ser usado como biocombustible cuyo transporte y almacenamiento es menos problemático que el de un combustible gaseoso.

INNOVACIÓN CIENTÍFICA Y RELEVANCIA

Dentro del Grupo de Procesos Termoquímicos, se han llevado a cabo diversos estudios sobre pirólisis de lodos en lecho fluidizado [2], [3], [4], [5]. Se han estudiado diversas variables de operación que pueden ser modificadas (temperatura, caudal de nitrógeno, caudal de sólido, tipo de lodo y sistema de condensación), con el objetivo de maximizar el rendimiento a líquido de pirólisis y mejorar sus propiedades para su uso con fines energéticos. En vista de los resultados obtenidos, ha surgido la necesidad de buscar otras alternativas para una posible mejora de las propiedades del líquido. Una de ellas puede ser la aplicación de catalizadores en el proceso, ya sea introduciendo el catalizador en el lecho primario (fluidizado), o en un lecho fijo secundario situado a continuación.

En este trabajo se pretende comparar los resultados obtenidos en cada tipo de proceso estudiado (pirólisis convencional, pirólisis catalítica en lecho fluidizado,

pirólisis en lecho fluidizado y posterior tratamiento de los volátiles con catalizadores en un lecho fijo secundario) respecto a los rendimientos a los productos de la pirólisis y respecto a ciertas propiedades del líquido obtenido.

Las condiciones operacionales de los experimentos para el lecho fluidizado han sido las mismas: caudal de nitrógeno de 4,4 dm^3/min en c.n., caudal de lodo alimentado 6,0 g/min y temperatura del lecho de pirólisis de 450 ºC. La no utilización de ningún catalizador sería la denomidad pirólisis convencional. La pirólisis catalítica en el lecho primario se ha realizado mezclando en la tolva de alimentación el lodo con zeolita natural (NZ) en una proporción 80 g lodo / 20 g de NZ, en estos dos primeros casos no se ha utilizado otro reactor secundario. Para el proceso de pirólisis en el lecho fluidizado primario acoplado con un proceso de catálisis en un lecho fijo, se ha trabajado a 400 ºC en el reactor catalítico. Dicho reactor se ha rellenado con un lecho fijo de γ-alumina de altura 5 cm situado a contracorriente del gas generado en el proceso previo llevado a cabo en el lecho fluidizado.

RESULTADOS

Mediante el uso de catalizadores se ha logrado una mejora en la homogeneidad del líquido obtenido, pasando de tener tres fases cuando no se utiliza el catalizador (γ-alúmina) a obtener solamente dos denominadas fase orgánica y fase acuosa. Se ha logrado obtener una fase orgánica con un elevado PCS (Poder Calorífico Superior), debido en parte a la eliminación prácticamente total del contenido en agua de esta fase y también a la importante reducción del contenido en oxígeno. Se ha comprobado también que el PCS es estable en el tiempo. Otra de las mejoras a destacar, ha sido la alta relación H/C y el bajo ratio O/C de la fase orgánica. Teniendo por tanto una fase de alta densidad energética. Además, usando gamma-alúmina la viscosidad de la fase orgánica se ha reducido de una manera notable, aspecto que mejora el bombeo y la inyección del líquido en un motor. A pesar de ello, sigue siendo ligeramente elevada en comparación con la viscosidad que poseen los diesel convencionales.

BIBLIOGRAFÍA

[1] Bridgwater, A.V., 2008. Biomass Fast Pyrolysis. *Thermal Science*, Vol 8, 21-49.

[2] Fonts, I.; Juan, A.; Gea, G.; Murillo, M. B.; Sanchez, J. L., 2009. Sewage Sludge Pyrolysis in Fluidized Bed, 1: Influence of Operational Conditions on the Product Distribution. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, *47*, 5376.

[3] Fonts, I., Juan, A., Gea, G., Murillo, M.B., Arauzo, J., 2009. Sewage sludge pyrolysis in a fluidized bed, 2: Influence of operating conditions on some physicochemical properties of the liquid product. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48, 2179-2187.

[4] Fonts, I., Azuara, M., Lázaro, L., Gea, G., Murillo, M.B., 2009. Gas chromatography study of sewage sludge pyrolysis liquids obtained at different operational conditions in a fluidized bed. *Industrial and EngineeringChemistry Research*, 48, 5907-5915.

[5] Fonts, I., Azuara, M., Gea, G., Murillo, M.B., 2009. Study of the pyrolysis liquids obtained from different sewage sludge. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 85, 184-191.

AMBIENT PRESSURE PHOTOEMISSION AT THE ALBA LIGHT SOURCE

V. Pérez-Dieste , E. Pellegrin , L. Aballe , J. F. Moreno, A. Milán, S. Ferrer

Alba Synchrotron, Crta. BP 1413, Km 3.3, 08290 Cerdanyola del Vallès ,Barcelona, Spain

INTRODUCTION

The ALBA light source will start operation in 2011. Among the seven beamlines built in this first phase, three will offer valuable techniques for the investigation on catalysis, namely CIRCE-NAPP, dealing with Ambient Pressure Photoemission Spectroscopy experiments for surface studies, CLÆSS, devoted to X-ray Absorption Spectroscopy and MSPD, devoted to High Resolution X-ray Powder Diffraction. The last two are described in detail in another communication.

In this communication we present the endstation NAPP (Near Ambient Pressure Photoemission). This endstation will be installed in one of the two branches of the beamline CIRCE and will be dedicated to X-ray photoemission spectroscopy in the mbar pressure range. NAPP capabilities will be described and illustrated with some examples.

EXPERIMENTAL

X-ray photoemission spectroscopy (XPS) is a key tool for the study of the electronic structure of surfaces, providing information on its quantitative composition, oxidation state and chemical environment of the atoms in the materials.

One limitation of conventional XPS for the investigation of catalytic processes is the constraint that the sample needs to be in a high vacuum environment. The typical energy range for the electrons in XPS is from a few eV to some keV and, in the mbar pressure range, the mean free path of electrons with that energy is of only a few millimeters, which is not enough to allow them reaching the detector in a conventional analyzer.

Since the early times of XPS, attempts were made to extend the operational range to higher pressure. A promising approach was to provide the analyzer chamber with a series of small apertures, creating a differentially pumped path to the detector [1]. A definite impulse to ambient pressure XPS was given one decade ago with the design by Ogletree et al. [2] which allowed to significantly increase the transmission by means of electromagnetic lenses that focus the electrons through the set of apertures. An improved version of that prototype is operational at the ALS and Bessy light sources which allows reaching 10 mbar at the sample [3]. Commercial instruments based on that design are now available, and several of them will be operative in a near future. Such is

the case for the NAPP endstation at ALBA, which will be provided with a SPECS analyzer [4].

RESULTS

Ambient Pressure Photoemission Spectroscopy (APPES) makes possible to study the electronic structure of catalysts surfaces in reaction conditions, in the mbar pressure range. Simultaneous monitorization of the reaction products can be done by means of mass spectrometry. The applications of APPES to catalysis will be illustrated with some examples.

ACKNOWLEDGEMENTS

J. Nicolas and J. Navarro are gratefully acknowledged for his main role in the design of the CIRCE beamline and for the technical vacuum support, respectively.

BIBLIOGRAPHY

[1] H. Siegbahn et al., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 319 (1973) ; H.J Ruppender, M. Grunze, C.W. Kong, M. Wilmers, Surf. Interf. Anal. 15 (1990) 245.

[2] D.F. Ogletree, H. Bluhm, G. Lebedev, C.S. Fadley, Z. Hussain, M. Salmeron, Rev.Sci. Instrum. 73 (2002) 3872.

[3] D.F. Ogletree, H. Bluhm, E.D. Hebenstreit, M. Salmeron, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 601, (2009) 151.

[4] http://www.specs.de, Phoibos 150 NAP.

EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE ADSORCIÓN DE IRMOFs BASADOS EN ZINC

I. Gutiérrez, E. Díaz, S. Ordóñez

Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, Facultad de Química, Universidad de Oviedo, C/ Julián Clavería, s/n, 33006 - Oviedo
sordonez@uniovi.es

INTRODUCCIÓN

Las estructuras orgánicas con metales iso-reticulares –IRMOFs, por sus siglas en inglés- están recibiendo en los últimos tiempos un gran interés debido a su potencial como materiales bifuncionales [1]. Debido a su estructura porosa, presentan numerosas aplicaciones, tales como almacenamiento de gases o separación de los mismos. Su naturaleza híbrida, y el hecho de que se puedan sintetizar basándose en consideraciones químicas y morfológicas, hacen que sean materiales con multitud de aplicaciones en el campo de la catálisis. Sin embargo, estas aplicaciones no están exentas de dificultades, debido a la baja estabilidad térmica de la gran mayoría de estos materiales, o al hecho de que la esfera de coordinación de los iones metálicos está frecuentemente bloqueada por los compuestos orgánicos, impidiendo la accesibilidad a los reactivos [2]. Es por esto que previamente a los estudios catalíticos, es necesario llevar a cabo estudios de la morfología, estabilidad térmica, así como acerca de las propiedades de adsorción de los potenciales reactivos sobre los materiales considerados. El cálculo de propiedades termodinámicas tales como la entalpía de adsorción, o las componentes específicas y dispersivas de la energía libre superficial, nos proporcionarían información acerca de la accesibilidad de los centros de adsorción y su potencial disponibilidad de cara a la reacción química. A pesar de esto, las propiedades de sorción de estos materiales, apenas han sido estudiando en la literatura.

En este trabajo se han determinado los principales parámetros termodinámicos de sorción de distintos compuestos orgánicos para tres IRMOFs conformados con base a clusters de Zn_4O: IRMOF-1, IRMOF-8 e IRMOF-10. Las propiedades termodinámicas se han obtenido mediante cromatografía inversa de gases para diferentes familias de compuestos: alcanos, cicloalcanos, aromáticos y compuestos organoclorados, lo que permitirá obtener una amplia información acerca de potenciales usos como catalizadores de estos materiales para las distintas familias de reactivos.

EXPERIMENTAL

Para la preparación del IRMOF-1, se mezclan ácido tereftálico (8 g) con trietilamina (13 mL) en dimetilformamida (619 mL). Asimismo, $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ (27 g) fue disuelto también en dimetilformamida (773 mL), y fue añadida a la disolución orgánica bajo intensa agitación, formando un precipitado. Tras sucesivos lavados y separaciones por centrifugación, la muestra se somete a un tratamiento térmico a 573 K en flujo de He (0.5 L/min) durante 6 h. Los materiales IRMOF-8 e IRMOF-10 fueron sintetizados de forma análoga, sustituyendo el ácido tereftálico por el ácido 2,6-

naftaleno dicarboxílico, en el primer caso, y por el ácido 4-4'-bifenil dicarboxílico, en el segundo.

Los materiales así preparados fueron caracterizados por difracción de rayos X (XRD), para confirmar su estructura, usando un difractómetro Philips X'Pert Pro en el intervalo 5-85º, con una velocidad de escaneo de 0.02º/s. La morfología se estudió mediante fisisorción de nitrógeno a 77 K utilizando un instrumento Micromeritics ASAP 2020, determinando tanto la superficie específica como el volumen de poros. Asimismo, ensayos en termobalanza (Setaram, Sensys) permitieron determinar la estabilidad térmica de los materiales. Las propiedades termodinámicas de adsorción se obtuvieron utilizando la técnica de cromatografía inversa de gases (IGC), en un Varian 3800, aplicando la técnica de dilución infinita.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las estructuras de los IRMOFs estudiados en este trabajo fueron confirmadas por comparación de los difractogramas de rayos X con la bibliografía. Es de destacar que se estudiaron diferentes temperaturas de tratamiento térmico, optando, por tratamientos a 573 K, dado que confiere la mayor cristalinidad a la estructura. Asimismo, ensayos en la termobalanza, confirman que dichos tratamientos obtienen la mayor estabilidad térmica, siendo estables incluso hasta los 630 K, tras una leve pérdida de masa por debajo de los 373 K que se atribuye a la deserción de humedad. En cuanto a la morfología de los materiales obtenidos, se obtienen elevadas superficies específicas, en consonancia con los resultados de la bibliografía [3], Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades morfológicas de los IRMOFs estudiados.

MOF	S_{BET} (m^2/g)	$V_{microporos}$ (cm^3/g)	$V_{mesoporos}$ (cm^3/g)
IRMOF-1	2471	0.93	0.10
IRMOF-8	1388	0.56	0.06
IRMOF-10	454	0.18	0.02

De los estudios de adsorción se observa que las entalpías son para todos los compuestos (alcanos, cíclicos, aromáticos y halogenados) muy bajas, con valores próximos a las entalpías de licuefacción. Sin embargo, es de destacar que la contribución dispersiva (fuerzas presentes entre todas las moléculas independientemente de su identidad) a esta interacción es muy baja, mientras que la componente específica (fuerzas específicas o ácido-base) es la mayoritaria, siendo los compuestos organoclorados, dicloroetano y tricloroetileno, los compuestos con una mayor interacción específica, 28 y 17 mJ/m^2, respectivamente para el IRMOF-1.

Comparando los tres materiales estudiados, se observa como tanto las capacidades de adsorción, como las entalpías de adsorción se incrementan con el tamaño de la cavidad interna, si bien la especificidad en la interacción se debilita.

BIBLIOGRAFÍA

[1] G. Ferey, *Chem. Soc. Rev*. 37 (2008) 191.
[2] F.X. Llabrés i Xamena, A. Abad, A. Corma, H. Garcia, *J. Catal*. 250 (2007) 294.
[3] D.J. Tranchemontagne, J.R. Hunt, O.M. Yaghi, *Tetrahedron* 64 (2008) 8553.

CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS DE ORO-PALADIO SOPORTADOS SOBRE ÓXIDOS MIXTOS DE CERIO-ZIRCONIO

C. Olmos, L. E. Chinchilla, J. J. Delgado, A. B. Hungría, J. J. Calvino, X. Chen*

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, C.P 11500, Puerto Real (Cádiz)
xiaowei.chen@uca.es

INTRODUCCIÓN

La utilización de nanopartículas de oro soportado en catálisis ha experimentado un notable incremento en los últimos años [1-3]. Existiendo amplio concenso sobre que un pequeño tamaño de partícula metálica resulta clave para un buen comportamiento catalítico de estos materiales, estudios recientes han indicado igualmente que los catalizadores bimetálicos de oro con otros metales nobles pueden llegar a mostrar mayor actividad y selectividad catalítica en algunas reacciones que los catalizadores que solo contienen oro [4]. Por esto hemos iniciado una línea de trabajo en nuestro laboratorio orientada hacia la síntesis de catalizadores bimetálicos de oro-paladio soportado sobre óxidos mixtos de cerio-zirconio con tamaños de partículas metálicas inferior a 2-3 nm.

Se presentan en este trabajo resultados preliminares de caracterización estructural y del comportamiento catalítico de catalizadores que fueron preparados por una aproximación en la que los metales se incorporaron en dos etapas sucesivas. El oro fue dispersado sobre el soporte de cerio-zirconio mediante deposición-precipitación y, posteriormente, se añadió paladio mediante la técnica de impregnación a humedad incipiente. Los catalizadores así preparados fueron activados mediante tratamientos reductores a temperaturas crecientes en el intervalo 350-700 ºC y caracterizados mediante adsorción de N_2 a -196 ^{o}C, DRX y microscopia STEM (modos HAADF-STEM, y EDS-STEM). Se investigó igualmente su comportamiento catalítico en la reacción de oxidación de CO.

EXPERIMENTAL

Para la preparación de un catalizador bimetálico con relación oro: paladio 1: 1, y carga metálica de oro en torno al 2,1%, se dispersó oro sobre un soporte $Ce_{0.68}Zr_{0.32}O_2$ utilizando el método deposición-precipitación, usando $HAuCl_4$ como precursor y carbonato sódico como agente precipitante. Una vez depositado el oro, se incorporó el paladio a partir de $Pd(NO_3)_2$ mediante el método de impregnación a humedad incipiente. El estudio del catalizador mediante TPR-H_2 indicó que la eliminación total de los nitratos requiere de tratamientos en mezca 5%H_2/Ar a temperaturas superiores a 500 ^{o}C. Se ha estudiado la estructura y la actividad catalítica del catalizador tras tratamientos de reducción a temperaturas por encima y por debajo de este límite, en concreto de catalizadores reducidos a 350 °C, 500 °C y 700 °C. Nos referiremos a estos catalizadores como 1:1AuPd(Red350), 1:1AuPd(R350)Red500, 1:1AuPd(R350)Red700.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de microscopia electrónica evidencian que el catalizador reducido a baja temperatura, 1:1AuPd(R350), presenta una buena dispersión de la fase metálica, siendo el 70% de las partículas de diámetro menor que 3 nm (Figura 1). En la muestra 1:1AuPd(R350)Red700 más del 80 % de las partículas corresponden a tamaños entre 3 y 12 nm. Indican igualmente un efecto severo de sinterización al aumentar la temperatura de tratamiento por encima de 500 ºC.

Los estudios de DRX confirmaron estos resultados. Así, en la Figura 2, en la que se comparan los difractogramas de las muestras bimétalicas con los correspondientes a muestras monometalicas de oro y paladio con cargas de 2,54 % y 1,20 % respectivamente, se observa que los diagramas de las muestras reducidas a 350 °C y 500 °C no muestran picos de difracción en el intervalo entre 38° y 40°, lo que indica la ausencia de partículas metálicas de gran tamaño. Sin embargo, tras reducir la muestra a 700 ºC se observa un máximo a 2θ=39,2 º, que puede asignarse a la presencia de partículas de gran tamaño de una aleación oro-paladio.

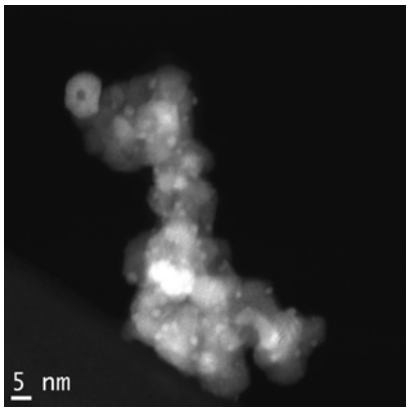


Figura 1. Imagen STEM-HAADF representativa del catalizador 1:1AuPd(R350)

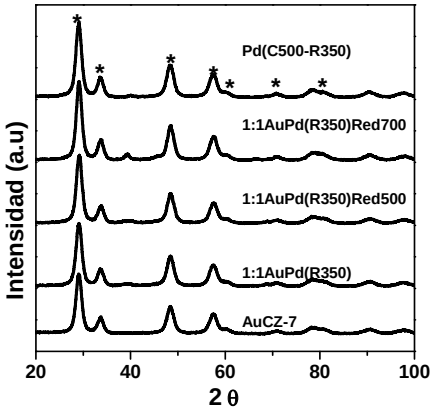


Figura 2. Diagramas de difracción de los catalizadores

Los estudios de actividad catalítica de los sistemas bimetálicos indican que el tratamiento de reducción a 350 ºC es el que, aún sin limpiar completamente la superficie de nitratos, conduce al catalizador con las mejores propiedades catalíticas.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el MCIN/FEDER-EU (proyecto MAT 2008-00889) y Junta de Andalucía (FQM3994). X. Chen y A. B. Hungría agradecen al Programa Ramón y Cajal del Ministerio de Ciencia e Innovación.

BIBLIOGRAFÍA

[1] A.S.K Hashmi, G.J. Hutchings, *Angew. Chem*. Int. Ed. 45 (2006) 7896–7936.

[2] M. Haruta, *Gold Bull*. 37 (2004) 27–36.

[3] A.S.K. Hashmi, *Gold Bull*. 37 (2004) 51–65.

[4] F. Menegazzo, M. Signoretto, M. Manzoli, F Boccuzzi, G Cruciani, F Pinna, G. Strukul, *Journal of Catalysis.* 268 (1) (2009) 122-130.

ESTUDIO POR STEM-EDX DE CATALIZADORES SOPORTADOS EN NANOTUBOS DE CARBÓN: MONOMETÁLICOS (Pt, Pd y Ru) Y SUS BIMETÁLICOS CON Cu

E.Gallegos-Suárez[1,2], I. Rodríguez-Ramos[1], A. Guerrero-Ramos[2], O. S. G. P. Soares[3], J. J. M. Órfão[3], M. F. R. Pereira[3], J. L. Figueiredo[3]

[1]Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/ Marie Curie 2,28049 Madrid.
[2]Dpto de Q. Inorgánica y Q. Técnica, UNED, C/Senda del Rey 9, 28040 Madrid.
[3] Laboratório de Catálise e Materiais (LCM), Laboratório Associado LSRE/LCM, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, Portugal
Email: gallegos.e@icp.csic.es

INTRODUCCIÓN

Una de las técnicas más usadas para el estudio de catalizadores constituidos por nanopartículas soportadas, mono ó bimetálicas, es la microscopía electrónica de transmisión (TEM) [1], que ayudada con la microscopía de campo oscuro (STEM) y la espectroscopia de dispersión de rayos X (EDX) nos permite determinar el tamaño, la morfología y la composición de dichas fases activas. La formación de nanopartículas bimetálicas dota a los catalizadores de propiedades diferentes respecto a los monometálicos [2], lo que conlleva un mejor comportamiento del catalizador en diferentes reacciones de hidrogenación y/o oxidación [3]. El objetivo de este trabajo es presentar un estudio, por las citadas técnicas, de una serie de catalizadores bimetálicos Pd-Cu, Pt-Cu y Ru-Cu soportados en nanotubos de carbono. También se incluye el estudio de los monometálicos Ru, Pt y Pd para su comparación.

EXPERIMENTAL

Los catalizadores se prepararon por impregnación incipiente de nanotubos de carbono (Nanocyl) para los monometálicos de Ru, Pd y Pt y coimpregnación para los bimetálicos Pt-Cu, Pd-Cu y Ru-Cu, con disoluciones acuosas de las sales precursoras: $PdCl_2$, H_2PtCl_6, $RuCl_3$, y $Cu(NO_3)_2$. La carga de metal es del 1% para monometálicos y del 1% para cada metal en los bimetálicos (porcentaje en peso). Previamente a la reducción se realizó un tratamiento en atmósfera de N_2 a 200ºC durante 1 hora, seguido del paso de H_2 a la misma temperatura durante 3 horas; salvo en el catalizador 1%Pd-1%Cu(B) que fue reducido a 100ºC y los de Ru tratados y reducidos a 250ºC. El estudio de microscopia electrónica se realizó con un equipo de transmisión de emisión de campo JEOL 2100F que trabaja a 200 kV, equipado con detector para realizar STEM y sistema de análisis EDX. Unas gotas de una suspensión del catalizador en etanol absoluto se añaden a la rejilla de Lacey Carbon 200 mesh de Cu, para el caso de monometálicos, y de Ni para el caso de los bimetálicos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se recoge el tamaño promedio de partícula metálica obtenido por TEM y STEM. Se observan tamaños de partículas pequeños, lo que corresponde a una buena

dispersión del catalizador, como se puede apreciar en la Figura 1. Todos los catalizadores monometálicos tienen un tamaño de partícula metálica algo menor que los correspondientes bimetálicos.

Tabla 1. Caracterización catalizadores

Catalizador	d (nm)	Catalizador	d (nm)	EDX % at. M-Cu
1% Pd	3.1	1% Pd - 1%Cu (A)	3.2	71-29
1% Pt	2.7	1% Pd – 1%Cu (B)	1.9	73-27
1% Ru	2.8	1% Pt - 1%Cu	3.1	74-26
		1% Ru – 1%Cu	2.9	-

El estudio de análisis EDX de diferentes zonas de los catalizadores muestra que los catalizadores Pt-Cu y Pd-Cu presentan partículas aleadas de los correspondientes metales, pero ricas en el metal noble (Pt o Pd según corresponda), mientras que en el catalizador Ru-Cu aparecen las partículas segregadas de ambos metales. Como se observa en la Figura 1, el aumento de la temperatura de reducción en el catalizador Pd-Cu produce que las partículas metálicas se sintericen aumentando su tamaño.

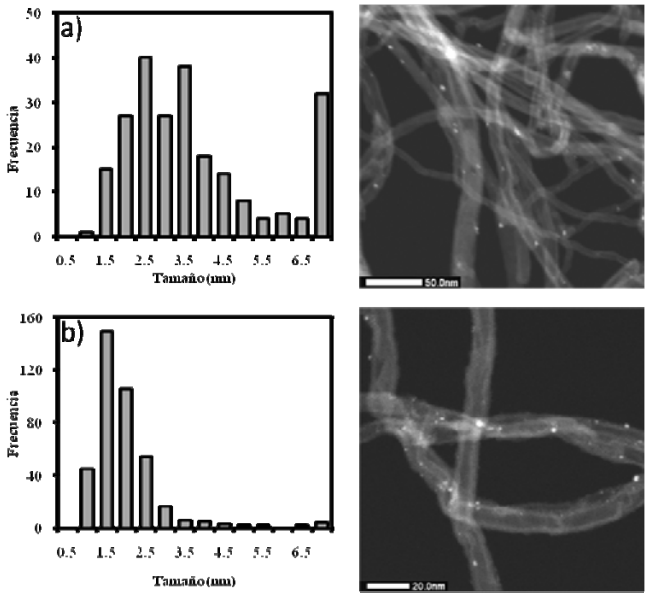


Figura 1. Histograma y fotografía STEM a) Pd-Cu(A) y b) Pd-Cu(B). (A) reducción a 200ºC y (B) reducción a 100ºC.

Agradecimientos

Este trabajo se llevó a cabo en el marco de un proyecto de cooperación de la FCT de Portugal (beca BD/30328/2006 y proyecto NANO/NTec-CA/0122/2007) y el MICINN de España (proyectos EUI2008-00185 y -00205).

BIBLIOGRAFÍA

[1] J.M. Thomas, P.L. Gal, Advances in Catalysis, Vol 48, Elsevier Academic Press Inc, San Diego, 2004, pp. 171-227.
[2] N. Toshima, T. Yonezawa, New J. Chem. 22 (1998) 1179-1201.
[3] E. Asedegbega-Nieto, B. Bachiller-Baeza, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, Applied Catalysis A: General. 300 (2006) 120-129.

ESTUDIO DEL EFECTO DE LA TEXTURA DEL CeO_2 SOBRE SU COMPORTAMIENTO REDOX

D. M. Gómez, G. Cifredo, J.M. Gatica, C. Olmos, H. Vidal

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Universidad de Cádiz, 11510 Puerto Real (Cádiz), España.
diana.gomez@uca.es

INTRODUCCIÓN

El CeO_2 y los materiales que lo contienen se han utilizado desde la década de los 70 en catalizadores de tres vías (TWC) para el tratamiento de los gases de escape de los automóviles. Esta aplicación ha estimulado fuertemente la investigación en el área de la catálisis heterogénea. Actualmente, el óxido de cerio sigue presente en el desarrollo de catalizadores para la producción y purificación de H_2 utilizado para alimentar pilas de combustible. Hay acuerdo en señalar a las propiedades redox de este óxido como la clave en su empleo industrial y sus aplicaciones tecnológicas [1].

La Reducción Térmica Programada (TPR) es una técnica habitualmente utilizada para estudiar la reducción del óxido de cerio. Clásicamente, los perfiles de TPR con picos a moderada y alta temperatura se han interpretados como debidos a la reducción superficial y masiva del óxido, respectivamente [2]. Recientemente Trovarelli y col. [3] han sugerido diferencias en las propiedades termodinámicas de las partículas de CeO_2 en función de su tamaño, dando lugar a diferencias en su reducibilidad. En este sentido, se ha planteado como objetivo analizar el efecto de la textura del óxido de cerio sobre su reducción con hidrógeno.

EXPERIMENTAL

Se prepararon tres muestras de CeO_2 con diferente área superficial (S_{BET} igual a 112, 43 y 23 m^2/g) mediante calcinación al aire a 500, 800 y 900 ºC. Estos óxidos se utilizaron como soportes de catalizadores de Au y Pt. De acuerdo con los intensos fenómenos de *spill-over* de hidrógeno que presentan los sistemas MN/CeO_2 (MN: Rh, Pt y Au), la activación del H_2 ocurriría desde temperatura ambiente, superándose, de esta forma, las limitaciones cinéticas del proceso de reducción superficial del óxido.

Tras la preparación se realizó una caracterización estructural y textural de los óxidos y catalizadores mediante DRX y fisisorción de N_2. Los estudios de oxidación térmica programada con análisis mediante espectrometría de masas y termobalanza (TPO-EM y ATG, respectivamente) se utilizaron para determinar los niveles iniciales de hidratación y carbonatación de las muestras permitiendo proponer protocolos para la eliminación de especies adsorbidas en superficie. El contenido metálico en los catalizadores de Pt y Au se determinó mediante ICP-AES. La activación de H_2 sobre los catalizadores se investigó mediante técnicas de adsorción volumétrica. Por último, las propiedades redox, en concreto, la reducibilidad con hidrógeno se estudió utilizando diferentes técnicas: TPR con espectrometría de masas y termogravometría (TPR-ATG), así como medidas de la capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) mediante quimisorción volumétrica de oxígeno y termogravimetría.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De acuerdo con los datos de fisisorción de N_2 el óxido de cerio utilizado en este estudio presenta una alta estabilidad textural. Mediante ICP se confirmó que las cargas de Pt y Au deseadas fueron alcanzadas. La presencia de éstos metales no modifica las propiedades texturales ni estructurales de los óxidos de cerio, afirmación que se basa en los datos obtenidos de fisisorción de N_2 y DRX. Mediante los análisis de quimisorción volumétrica de hidrógeno se obtuvieron las condiciones en las que los catalizadores son capaces de activar el H_2 y a partir de esta etapa y mediante mecanismos de *spill-over*, producir la reducción reversible del óxido. Los anteriores resultados sugieren que el CeO_2 estudiado tiene un alto potencial para ser usado en reacciones de hidrogenación. De acuerdo con los datos de TPR y OSC, a temperaturas por debajo de 500 ºC, en ninguna de las tres muestras se observan procesos intensos de reducción irreversible. Tampoco en el caso de los catalizadores, ni el Pt ni el Au son capaces de mejorar la reducibilidad del óxido de cerio a temperaturas moderadas (Figura 1). Los perfiles de reducción en régimen isotermo obtenidos mediante termobalanza permiten confirmar en este caso que los resultados de OSC corresponden a situaciones de equilibrio.

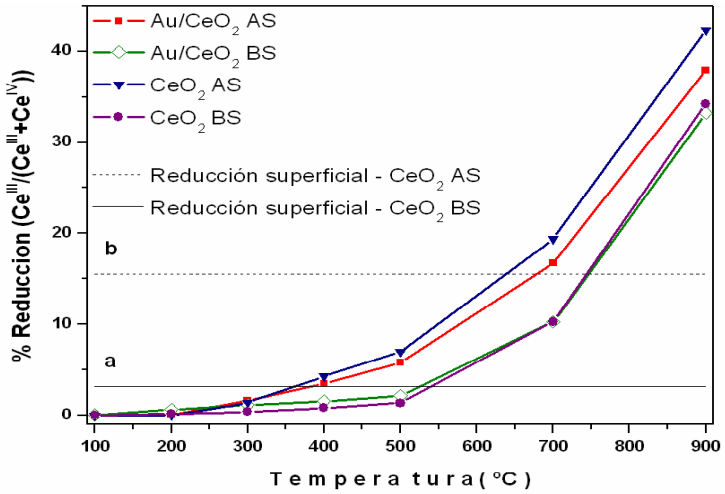


Figura 1. *Medida de la OSC mediante termogravimetría. Las líneas horizontales representan la cantidad de oxígeno correspondiente a la reducción irreversible total de la superficie (15.5% AS y 3.2 % BS). AS: Alta superficie, BS: Baja Superficie*

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación fue financiada por la Junta de Andalucía (Grupo FQM-110) y el MICINN (Proyecto MAT2008-00889/NAN). Se contó con el apoyo técnico de los Servicios Centrales de Ciencia y Tecnología (SCCyT) de la Universidad de Cádiz.

BIBLIOGRAFÍA

[1] A. Trovarelli, *Catalysis Review* 38 (2006) 439.

[2] S. Bernal, J.J. Calvino, G. Cifredo, J.M. Rodriguez-izquierdo, *Journal of Physical Chemistry* 99 (1995) 11794.

[3] E. Aneggi, M. Boaro, C. DeLeitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, *Journal of Alloys and Compounds* 408 (2006) 1096.

CARACTERIZACIÓN POR XPS Y DETERMINACIÓN DE LA ACIDEZ DE CATALIZADORES FOSFATOS DE ALUMINIO-HIERRO

R. Navarro, *F.M. Bautista, S. López-Pedrajas, D. Luna, J.M. Marinas

Dpto. Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, E-14014 Córdoba, España. e-mail: qo1baruf@uco.es.*

INTRODUCCIÓN

La hidroxilación directa de benceno (B) a fenol (F) en un solo paso, usando óxido de dinitrógeno (N_2O) como oxidante selectivo, es una reacción que se ajusta a los principios de la química sostenible, a diferencia del proceso convencional industrial en tres pasos, vía cumeno [1]. Actualmente, existe acuerdo en la necesidad de Fe así como en la importancia de la presencia de Al en los catalizadores [2]. Sobre esta base y en el contexto de la investigación de nuevos fosfatos de aluminio-hierro como catalizadores en tal hidroxilación directa en presencia de N_2O, informamos aquí de los resultados obtenidos en la determinación de la acidez, mediante desorción programada de piridina (TPD), y de la caracterización por XPS de dichos sistemas catalíticos.

EXPERIMENTAL

Los sistemas (relación molar Al+Fe/P=1) se sintetizaron, siguiendo un método sol-gel, partiendo de disoluciones acuosas de $AlCl_3{\cdot}6H_2O$, $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ y de H_3PO_4 (85% en peso), por precipitación a 0°C con amoníaco hasta alcanzar un pH=6.7 [3]. El sólido obtenido fue lavado con isopropanol y secado en estufa a 120°C. Posteriormente, fue tamizado (<0.149 mm) y calcinado en aire durante 3h a una temperatura entre 450ºC y 650ºC durante 3h. Los distintos sólidos obtenidos se indican por AlFePO(x)T donde x representa la relación teórica molar Fe/Al, que oscila entre 0.01 y 1 y T la temperatura de calcinación. Fosfatos simples de hierro (FePO) y aluminio (AlPO) fueron también obtenidos. Las medidas XPS se han llevado a cabo en un sistema de análisis superficial multitécnica (modelo Spec^{TM}) en condiciones de ultra alto vacío ($P<10^{-10}$ mbar) y utilizando una fuente convencional de rayos-X (XR-50, Specs, Mg-K_α, 1253,6 eV) en modo intermitente ("stop-and-go"). Los experimentos TPD se han realizado en un aparato equipado con un detector TCD. Los sólidos (W=0,05g) se someten a un pretratamiento bajo flujo He=10mL/min desde Tª ambiente, 20ºC/min hasta 350 ºC, posteriormente son saturados de piridina y sometidos a un proceso de termodesorción (50ºC, 1h; 50-400ºC a 10ºC/min).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de XPS de los sistemas catalíticos, que son coherentes con los resultados UV-vis obtenidos en investigaciones anteriores [3], indican la existencia de especies aisladas de Fe, en coordinación octaédrica y tetraédrica, en los sistemas con los menores contenidos de Fe y en los de mayores contenidos especies de aglomeración tipo oligómeros de Fe o estructuras similares al Fe_2O_3 (satélite 718,8 eV) [4]. Además la deconvolución de la banda O1s del sistema AlFePO(1)450 muestra la presencia de componentes que podrían asignarse a las bandas de entornos Al-O-Fe (528,8 eV) y P-O-

Fe (530,6 eV) [5], Fig. 1. Se confirma también la existencia de especies de Fe en estados de oxidación 0, +2 y +3, Fig. 2. Por otra parte, los resultados de TPD indican que predominan los centros de fortaleza débil-media (80-200ºC) en todos los sólidos y que los sistemas con mayor contenido de Fe, AlFePO(1) (20,5% Fe en peso), AlFePO(0,02)450 (1% Fe) y el FePO450, son los únicos que presentan centros ácidos muy fuertes (300-400ºC). Además, el que presenta mayor valor de acidez total (AlFePO(0,02)450, 202 µmol Pi/g de acuerdo con los valores mostrados en la Tabla 1, es también el que exhibe el valor más alto de rendimiento a fenol [3].

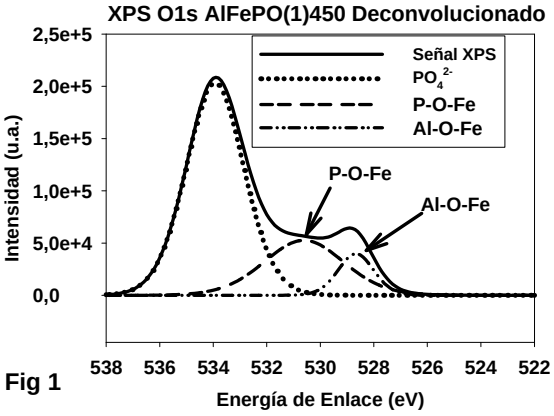


Fig 1

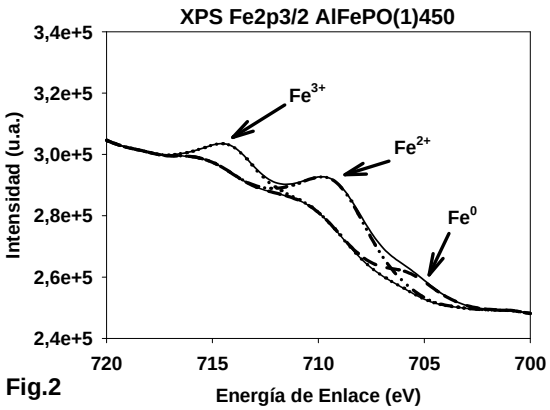


Fig.2

Tabla 1. Resultados TPD de piridina.

CATALIZADOR	Piridina		Porcentaje de centros (%)		
	(µmol·g^{-1})	(µmol·m^{-2})	Débil (80-200 ºC)	Media (200-300 ºC)	Fuerte (300-400 ºC)
AlFePO(0,01)450	188	0,78	83	17	-
AlFePO(0,01)550	188	0,78	83	17	-
AlFePO(0,02)450	202	0,81	81	13	6
AlFePO(0,02)550	189	0,78	75	25	-
AlFePO(0,1)650	196	1,42	82	18	-
AlFePO(1)450	119	1,23	78	13	9
AlFePO(1)550	138	1,97	70	24	6
AlFePO(1)650	141	1,66	67	20	13
AlPO450	147	0,67	81	19	-
AlPO550	159	0,72	82	18	-
FePO450	120	2,14	66	22	12

AGRADECIMIENTOS MICINN y fondos FEDER (CTQ 2008-01330; CTQ2010-18126); Junta de Andalucía y fondos FEDER (P07-FQM-2695; P09-FQM-4781).

REFERENCIAS

[1] G. Panov, *Cattech*, *4* (2000) 18.
[2] K. Sun, H. Xia, Z. Feng, R. van Saten, E. Hensen, C. Li, *J. Catal.*, *254* (2008) 383.
[3] F.M. Bautista, R. Navarro, M.I. Montoro, D. Luna, J.M. Marinas, *6th WCOC*, (2009) 274
[4] T. Yamashita, P. Hayes, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 2441-2449.
[5] X. Deng, J. Lee, D. Matranga, *Surf. Sci.*, 604 (2010) 627.

ESTRUCTURA LOCAL Y ACIDEZ EN ZEOLITA β INTERCAMBIADA CON METALES ALCALINOS Y ALCALINOTÉRREOS

D. Esquivel [1], A. J. Cruz-Cabeza [1,2], M. I. López [1], M. A. Carmona [1], M. Mora [1], J. R. Ruiz [1], C. Jiménez-Sanchidrián [1], F. J. Romero-Salguero [1]

[1] *Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, Ctra. Nnal. IV, km 396, 14014 Córdoba, Spain*
[2] *The Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge, UK CB2 1EZ*
Email: manumoguer@hotmail.com

INTRODUCCIÓN

El intercambio catiónico es un procedimiento habitual para modificar las propiedades ácido-básicas de las zeolitas [1]. Aunque ha sido muy extendido para algunas topologías [2], no lo ha sido tanto para la zeolita beta, a pesar de ser un excelente catalizador en diversos procesos orgánicos [3].

Este trabajo se centra en el intercambio de una zeolita β con diferentes metales alcalinos y alcalinotérreos. La estructura y las propiedades superficiales de los materiales resultantes han sido relacionadas con su reactividad en dos reacciones modelo.

EXPERIMENTAL

Las zeolitas intercambiadas con cationes metálicos se han preparado a 80 ºC utilizando 6 ml de una disolución 0.3 M del metal por gramo de la zeolita en forma protónica. Estos materiales se han caracterizado mediante un gran número de técnicas (XRD, EDAX, DRIFT, ^{27}Al MAS NMR, XPS, adsorción de N_2, TPD de piridina y acetonitrilo y reacciones modelo). Como reacciones modelo se han llevado a cabo las transformaciones de metanol y de acetona en hidrocarburos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tras el intercambio iónico, se conservaron tanto la composición como la estructura de la zeolita β. Sin embargo, se observó la reincorporación de los átomos de aluminio en coordinación octaédrica y en entornos muy distorsionados a las posiciones tetraédricas de la estructura (Fig. 1).

El intercambio con los cationes de mayor tamaño (esto es, K y Ba) disminuyó el volumen de poro de la zeolita β. Además, los cationes intercambiados redujeron la población de centros ácidos de Brönsted de fortaleza media y fuerte y al mismo tiempo se generaron nuevos centros ácidos de tipo Lewis.

Los espectros de XPS revelaron que los cationes monovalentes se encontrarían principalmente intercambiados como tales mientras que los cationes divalentes estarían presentes significativamente como MgO y BaO.

Los ensayos catalíticos mostraron el papel de los diferentes tipos de centros ácidos y la selectividad de forma ejercida por los cationes de mayor tamaño en la conversión del metanol y la acetona en hidrocarburos. En la primera reacción, los principales productos fueron compuestos aromáticos, sobre todo, hexametilbenceno, así como alcanos y alquenos de 3 a 6 átomos de carbono. La acidez Brönsted correspondiente a los grupos hidroxilo puente muestra una relación aproximadamente lineal con el rendimiento en hidrocarburos. La acetona también dio lugar a numerosos productos, como compuestos aromáticos, incluidos derivados de naftaleno, así como alcanos y alquenos hasta 6 carbonos. Las zeolitas intercambiadas con K y Ba sólo dieron alcanos y alquenos C_{4-}, procedentes de la isomerización de la acetona.

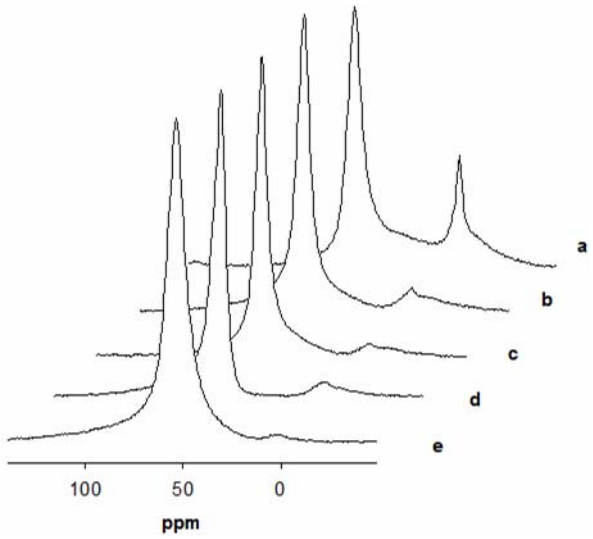


Figura 1 Espectros de ^{27}Al MAS NMR de las zeolitas intercambiadas: a) H-β(12.5), b) Na-β(14.9), c) K-β(15.8), d) Mg-β(16.0) and e) Ba-β(11.4).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación recibida para esta investigación por parte del Ministerio de Ciencia e Innovación (Proyecto MAT2010-18778) y la Junta de Andalucía (grupo FQM-346).

BIBLIOGRAFÍA

[1] C. Jiménez-Sanchidrián, F.J. Romero-Salguero, J.R. Ruiz Arrebola, Catalysis by Porous Solids: New Trends, in: Somasundaran P, Hubbard A (Eds.). Encyclopedia of Surface and Colloid Science, second ed. New York: Taylor & Francis; 2006.
[2] J.N. Armor, *Micropor. Mesopor. Mater.* 22 (1998) 451.
[3] J.C. Jansen, E.J. Creyghton, S.L. Njo, H. van Koningsveld, H. van Bekkum, *Catal. Today* 38 (1997) 205.

ESTUDIO OPERANDO RAMAN-QMS DE LA DESORCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE BORAZANO SOPORTADO

M.J. Valero[1], F. Leardini[2], J.R. Ares[2], J.F. Fernandez[2], C. Sánchez[2], J. Prieto[1],C. Goberna[1], M.A. Bañares[1]

[1]Instituto de Catálisis, CSIC, Marie Curie 2, Madrid, 28049;
[2] Universidad Autonoma de Madrid, Dpt. Física de Materiales, Madrid, 28049
mjvalero@icp.csic.es

INTRODUCCIÓN

Los hidruros, y en particular el borazano (NH_3BH_3), son compuestos interesantes de cara al almacenamiento de hidrógeno para aplicaciones móviles [1]. El NH_3BH_3 presenta densidades gravimétrica y volumétrica de hidrógeno muy favorables además de desorber por termólisis controlada [2]. Su confinamiento en materiales mesoporosos aumenta la velocidad de desorción de hidrógeno, minimiza la formación de borazina y disminuye la entalpía de descomposición [2]. En este trabajo, se analizan los efectos de varios materiales mesoporosos con medidas *Operando* Raman-QMS [3], como planteamiento primero a la hora de buscar promoción catalítica de dicho proceso.

EXPERIMENTAL

Se utilizó NH_3BH_3 de 97% de pureza de Sigma Aldrich.

Operando TP-Raman-QMS. Se llevaron a cabo análisis Raman (Perkin Elmer, Mod. RamanStation 400F) a temperatura programada en una celda *operando* de lecho fijo, conectada a un espectrómetro de masas (Hiden, Mod. HPR-20).

Análisis DSC. Se realizaron medidas calorimétricas en un DSC de la marca TA Instruments (modelo Q100) con flujo de N_2 de 50 ml/min y velocidad de calentamiento constante de 5ºC/min hasta 250ºC.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El NH_3BH_3 descompone térmicamente en dos etapas para dar en la primera H_2 y poliamoniborano $-(NH_2BH_2)_n-$ (PAB) y, por descomposición del PAB en la segunda, H_2, poliiminoborano $-(NHBH)_n-$ (PIB) y pequeñas cantidades de subproductos indeseables como amoníaco o borazina ($c-(NHBH)_3$). Ambas reacciones son moderadamente exotérmicas como muestra el DSC (Figura 1).

En la Figura2 se muestran resultado del estudio *operando* Raman-QMS durante el tratamiento a temperatura programada. Se observan, en los espectros Raman, cambios de intensidades y de desplazamientos de frecuencias, tanto para las bandas de vibración de los modos N-H como de los B-H, indicativos de los cambios estructurales provocados por la termólisis. Estos cambios están estrechamente relacionados con la liberación de hidrógeno como muestran las medidas simultáneas de espectrometría de masas. La liberación de H2 afectan a la estructura, como se aprecia también en los modos B-N, no presentados.

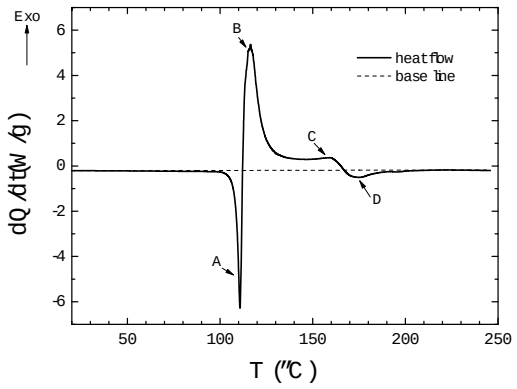


Figura 1. Curva DSC del NH_3BH_3 adquirida a velocidad de calentamiento constante de 5ºC/min (línea continua). La línea discontinua constituye la línea base utilizada para analizar los datos.

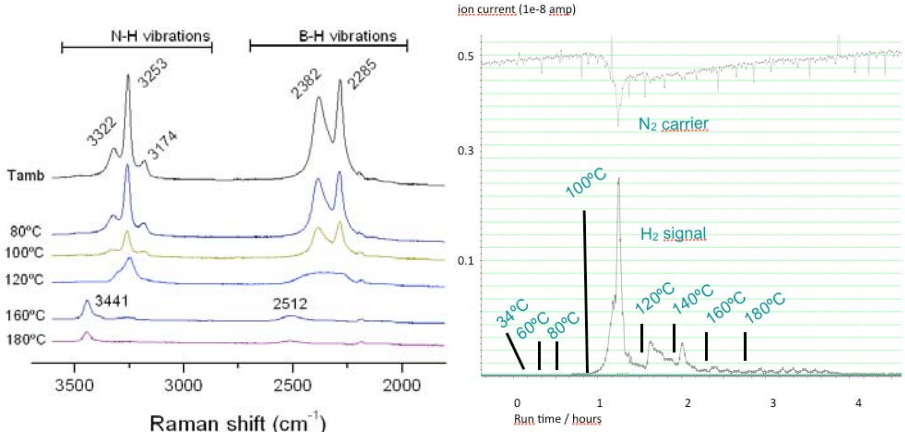


Figure 2. (izquierda) Espectros Raman representativos durante el calentamiento escalonado adquiridos a las temperaturas indicadas y (derecha) señal de masas adquirida simultáneamente en el QMS durante la termólisis del NH_3BH_3 en corriente de N_2.

CONCLUSIONES

El perfil de DSC muestra la fusión y evaporación del NH_3BH_3 y una desorción de hidrógeno muy exotérmica. Los estudios *operando* Raman-QMS permiten observar cambios importantes en los modos de vibración de los modos N-H y B-H, con reactividades diferentes, asociados a la desorción de hidrógeno.

BIBLIOGRAFÍA

[1] Marrero-Alfonso EY, Beaird A.M., Davis T. A., Matthews M.A., *Ind. Eng. Chem. Res*. 48 (2009**)** 3703.

[2] Gutowska A., Li L., Shin, Y., Wang Ch.M., Li X.S., Linehan J.C., Smith R.S., Kay B.D., Schmid B.,Shaw W., Gutowski M., Autrey T.;*Angewandte Chemie Int. Ed.* 44(2005**)** 3578.

[3] Bañares, M. A. Mestl G., "Structural Characterization of Operating Catalysts by Raman Spectroscopy" *Advances in Catalysis* 52 (2009**)** 43.

ESTUDIO DE LA ADSORCION DE HIDROCARBUROS Y SU INTERACCIÓN CON NOx SOBRE CATALIZADORES AgNaMOR

S. Aspromonte*, E. Miró, A. Boix

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica – INCAPE (FIQ-UNL-CONICET), Santa Fe, 3000, Argentina.
saspromonte@fiq.unl.edu.ar

INTRODUCCIÓN

Existen alrededor de 100 especies de hidrocarburos (HCs) que se emiten al ambiente durante el arranque en frío del motor de las fuentes móviles. La composición de la corriente efluente consiste en 40% de alcanos, 30% de alquenos, 20% de aromáticos y 10% de otras sustancias [1]. El 80% de estas especies atraviesan el convertidor sin reaccionar, por lo que la emisión de HCs no quemados puede disminuirse mediante el empleo adecuado de trampas de HCs durante la etapa inicial de encendido. Del mismo modo, los procesos de adsorción y desorción de HCs pueden complementarse con la Reducción Catalítica Selectiva de NOx (RCS-NOx) empleando el HC adsorbido a baja temperatura como agente reductor.

El objetivo de este trabajo es el estudio mediante FTIR de la adsorción de tolueno y butano, representativos de los HCs aromáticos y lineales, respectivamente; en catalizadores AgNaMordenita con diferentes contenidos de Ag. Además, se analiza la interacción del HC adsorbido en los catalizadores en presencia de una corriente de NO variando la temperatura.

EXPERIMENTAL

Mediante intercambio iónico entre una solución con diferentes concentraciones de $AgNO_3$ y NaMOR comercial (Si/Al=6,5), se prepararon catalizadores Ag(x)M, con 5, 10 y 15% p/p de Ag. Además, los catalizadores se caracterizaron mediante TPR y XPS y se realizaron experiencias de adsorción de tolueno o butano a 100°C y desorción en flujo de inerte o NO/He a diferentes temperaturas.

RESULTADOS

Caracterización Físicoquímica. El comportamiento de los catalizadores se encuentra relacionado con las propiedades de los sitios activos conformados por las especies de Ag. Mediante TPR y XPS se observó la presencia de pequeñas partículas de Ag_2O altamente dispersas, como así también iones Ag^+ en posición de intercambio dentro de la estructura.

TPD-NO. Luego de adsorber NO sobre las muestras Ag(x)M, se analizó mediante FTIR las especies desorbidas y sólo se detectó la señal a 1628 cm^{-1} correspondiente al NO_2. Ésto sugiere que el NO adsorbido se oxida en presencia de Ag_2O.

Análisis FTIR. En la Fig. 1, se presentan los espectros FTIR obtenidos para NaMOR y Ag(15)M, luego de adsorber C_7H_8 a 100°C y desorber en flujo de inerte a diferentes temperaturas. La señal a 1495 y 1448 cm^{-1} corresponde a las vibraciones del

estiramiento del doble enlace C=C del anillo aromático interactuando con los iones Na^+ del soporte.

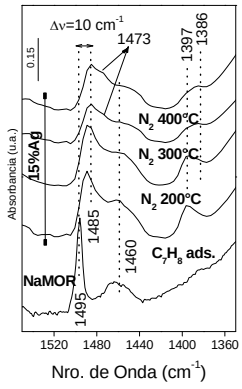


Figura 1. FTIR de C_7H_8 adsorbido y barrido en He.

Se observa un corrimiento de 10 cm^{-1} hacia menores números de onda (1485 cm^{-1}) de las muestras Ag(15)M en relación al soporte NaMOR, debido a la interacción del tolueno con los iones Ag^+. También se observa una banda ancha centrada a 1467 cm^{-1} con una señal a 1386 cm^{-1} que corresponde a la deformación asimétrica del enlace C-H del grupo metilo.

Cuando los HCs adsorbidos a 100°C se ponen en contacto con 1000 ppm de NO/He se aprecian cambios significativos en la región espectral entre 2300 y 2050 cm^{-1} (Figura 2). Se observan bandas que corresponden a los compuestos intermediarios típicos de la RCS-NOx con HCs.

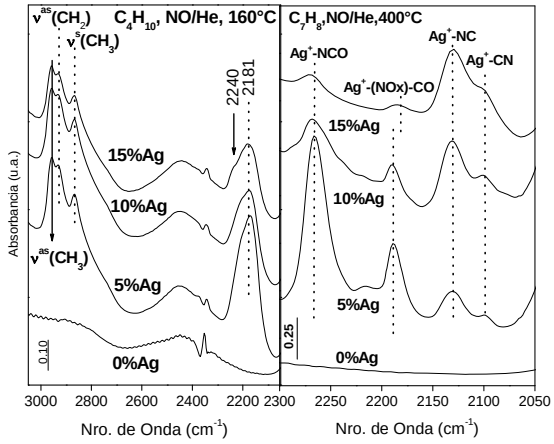


Figura 2. FTIR de C_4H_{10} o C_7H_8 adsorbido y barrido con NO/He.

La banda a 2266 cm^{-1} es asignada a las vibraciones del estiramiento de los grupos isocianatos (N=C=O) adsorbidos sobre los iones Ag^+; mientras que las señales a 2130 y 2100 cm^{-1} corresponden a especies cianuros (Ag^+-CN) e isocianuros (Ag^+-NC), respectivamente.

En cambio, cuando el butano adsorbido se desorbe en una corriente de NO/He, se aprecia un hombro a 2250 cm^{-1} atribuido a especies isocianatos interactuando con sitios Ag^+. La banda a 2191 cm^{-1} es asignada a los modos vibracionales de las especies –(CO) y $–(CO)_2$ altamente coordinadas sobre iones Ag^+ o partículas Ag°.

El corrimiento de la banda a 2191 cm-1 hacia 2181 cm-1 sugiere la presencia de especies Ag+-(NOx)-CO, como consecuencia de la interacción con el NO.

CONCLUSIONES

Se obtuvieron catalizadores AgNaMordenita capaces de adsorber hidrocarburos aromáticos y lineales durante la etapa inicial de baja temperatura y retener tolueno hasta 400°C. Las muestras preparadas permiten la reacción entre el HC adsorbido y la corriente de NO a la temperatura de light-off, lo que se manifiesta mediante la presencia de compuestos intermediarios de la RCS-NOx, como especies isocianatos, cianuros e isocianuros adsorbidos sobre sitios Ag^+.

BIBLIOGRAFÍA

[1] H. Eric, H. Berndt, M.M. Pohl, K. Jähnisch, M. Baerns, *Appl. Catal. A: General* 230 (2002) 271.

DETERMINACIÓN DE LA TOPOLOGÍA POROSA DE LA ZEOLITA ITQ-28 A PARTIR DE MEDIDAS DE ADSORCIÓN Y PRUEBAS CATALÍTICAS

S. Valencia, A. Corma, J. Martínez-Triguero, M. Palomino, F. Rey, M. J. Sabater

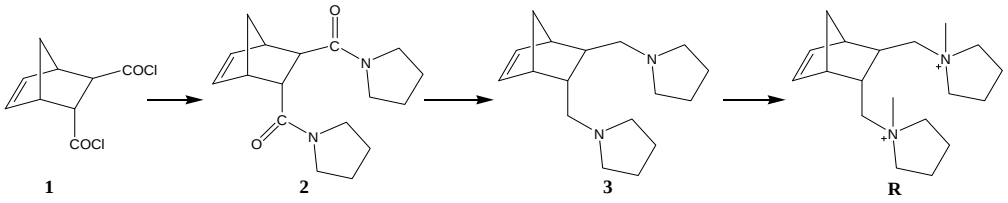
Instituto de Tecnología Química (UPV – CSIC)
Avda. de los Naranjos s/n, 46022, Valencia, España
svalenci@itq.upv.es

INTRODUCCIÓN

La disponibilidad de estructuras zeolíticas con muy diversa topología porosa hace que estos materiales sean útiles como adsorbentes y catalizadores selectivos [1,2]. Cuando se obtiene una nueva zeolita, se somete a caracterización estructural con el fin de elucidar su estructura y poder usarla en los procesos adecuados. Sin embargo, en algunos casos la baja calidad de las muestras o la complejidad estructural dificultan su resolución y como consecuencia existe un número importante de zeolitas de estructura desconocida. Éste es el caso de la zeolita ITQ-28 que fue sintetizada por primera vez hace unos años [3]. En este trabajo hemos intentado averiguar cómo es la topología porosa de esta zeolita empleando medidas de adsorción y pruebas catalíticas.

EXPERIMENTAL

La zeolita ITQ-28 se sintetizó como aluminosilicato en medio fluoruro empleando un dicatión amonio cuaternario (R) como agente director de estructura:



1 **2** **3** **R**

Se mezclaron las cantidades de reactivos necesarias para obtener un gel de composición molar SiO_2 : 0.025 Al_2O_3 : 0.26 $R(OH)_2$: 0.52 HF : 7 H_2O. La muestra obtenida tras la cristalización a 175ºC con rotación se calcinó a 580ºC y se sometió a distintas medidas de caracterización, tales como difracción de rayos X, espectroscopias de RMN de ^{27}Al e infrarroja, desorción térmica programada (TPD) de NH_3, y adsorción de N_2 y Ar. La zeolita ITQ-28 fue empleada como adsorbente en experimentos de adsorción de butano e isobutano para conocer su apertura de poro, y también se usó como catalizador en las reacciones de craqueo de 1-hexeno y 4-metil-1-penteno.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El difractograma de rayos X de la zeolita ITQ-28 (Fig. 1a) no coincide con ninguno de la base de datos de estructuras zeolíticas de la IZA, confirmando que se trata de una nueva zeolita. El análisis químico de la muestra indica que tiene una relación

Si/Al de 12 y el RMN de ^{27}Al confirma su incorporación en la red y sólo una débil señal debida a Al en coordinación octaédrica se observa tras la calcinación. El espectro de IR en la zona de OH muestra una banda a 3630 cm^{-1} que podría ser de carácter ácido, sin embargo al adsorber piridina no se observa interacción con los OH sugiriendo que la piridina no puede acceder a la porosidad de la zeolita. Por otro lado, la medida de TPD de NH_3 confirmó su carácter ácido, lo cual nos permite plantear la hipótesis de que se trata de una zeolita con apertura de poro de tamaño pequeño. A partir de las isotermas de adsorción de N_2 y Ar se obtuvo un valor de área superficial de 385 m^2/g, un volumen de microporo de 0.17 cm^3/g y un diámetro de poro medio de 5.7Å. Estos resultados serían consistentes con una zeolita multidimensional de apertura de poro medio, en contradicción con lo descrito anteriormente. No obstante, la posibilidad de tratarse de ventanas de poro pequeño que dan acceso a grandes cavidades tampoco puede descartarse.

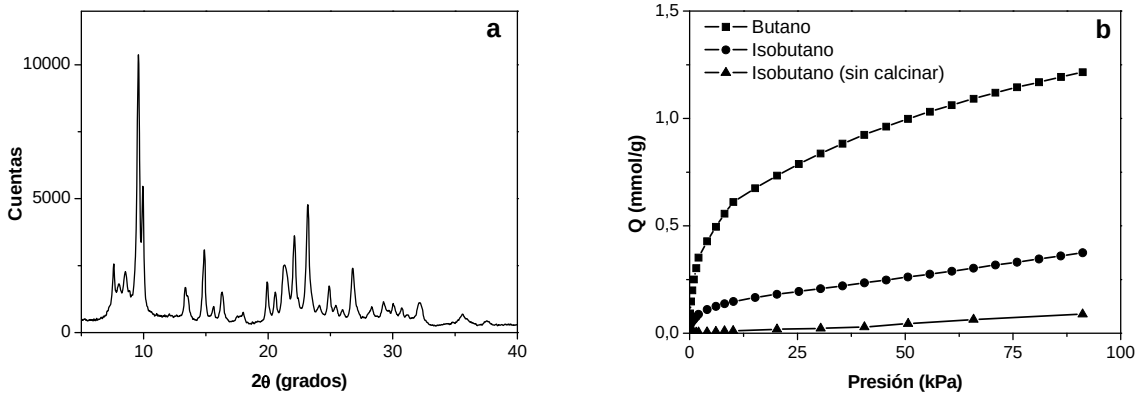


Figura 1. Difractograma de rayos X de la zeolita ITQ-28 calcinada (a), e isotermas de adsorción de butano e isobutano a 25ºC (b).

Con el fin de conocer más detalles sobre la topología porosa, se realizaron medidas de adsorción de un hidrocarburo lineal y otro ramificado (butano e isobutano), dado que estos últimos no pueden acceder a la microporosidad de zeolitas de poro pequeño. Los resultados (Fig. 1b) indican que el butano se adsorbe en mayor proporción que el isobutano, pero la cantidad de este último no es despreciable como debería ser en una zeolita poro pequeño. Para poder descartar que la adsorción de isobutano se produzca sólo en la superficie externa, se realizó una medida en la zeolita sin calcinar que confirmó que la contribución de ésta a la adsorción total no justifica la cantidad de isobutano adsorbida en la zeolita calcinada. De estos resultados se puede concluir que la zeolita ITQ-28 puede estar constituida por un sistema bidimensional de poro medio con una apertura no circular resultando en un acceso restringido a la porosidad.

Por último, los resultados obtenidos usando ITQ-28 como catalizador en la reacción de craqueo de 1-hexeno y 4-metil-1-penteno confirmaron que la selectividad y distribución de productos se ajustan al sistema de poro descrito anteriormente.

BIBLIOGRAFÍA

[1] R.M. Barrer, en *Zeolite and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*, Academic Press, London (1978).
[2] A. Corma, A. Martínez, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 157 (2005), 337.
[3] A. Corma, M.J. Sabater, S. Valencia, WO Patent 2005/030646 (2005).

MICROSCOPIA ELECTRONICA DE ABERRACION CORREGIDA DE CATALIZADORES Pt/C ULTRAESTABLES

A. Mayoral[1], M.A. Álvarez-Montero[2], L.M. Gómez-Sainero[2], J.J. Rodriguez[2], I. Diaz[3]

[1] *Laboratorio de Microscopía Avanzada, Instituto de Nanociencia de Aragón, Universidad de Zaragoza, 50018, Zaragoza.*
[2]*Área de Ingeniería Química, UAM, Cantoblanco, 28049 Madrid.*
[3]*Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, 28049, Madrid.*
Email de contacto: amayoral@unizar.es

INTRODUCCIÓN

La liberación de clorometanos a la atmósfera constituye actualmente un gran problema medioambiental. Estos compuestos tienen efectos nocivos en el ser humano, contribuyen a la destrucción de la capa de ozono e influyen significativamente en el calentamiento global [1]. En particular, diclorometano (DCM) y cloroformo (TCM) están incluidos en la lista de los 17 compuestos químicos más peligrosos. En trabajos recientes [2,3] se ha desarrollado un catalizador de platino sobre carbón activo (Pt/C) que ha demostrado una alta actividad en la hidrodecloración (HDC) de diclorometano (DCM) y cloroformo (TCM), con conversiones de hasta el 70% y 100%, respectivamente a presión atmosférica, temperaturas de la reacción 150-250ºC y tiempos espaciales de 0.08-1.7 kg.h.mol^{-1}. Este catalizador es altamente selectivo a metano (único producto de reacción no clorado) con selectividades de hasta el 85% para HDC de DCM y el 93% para HDC de TCM. Además, el catalizador demostró una estabilidad excepcional sin pérdida de actividad después de 26 días de operación. Las causas de esta alta estabilidad han sido discutidas por diversas técnicas, presentándose en este trabajo los resultados obtenidos por Microscopia Electrónica de Transmisión.

EXPERIMENTAL

El catalizador de Pt soportado en carbón activo fue preparado por impregnación húmeda usando $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (Sigma-Aldrich) hasta obtener un 1% de Pt en peso. Por ultimo, el catalizador fue secado a 100 ºC durante una noche. Para los estudios de microscopia electrónica de transmisión las muestras fueron dispersadas en etanol y depositadas sobre rejillas de Cu recubiertas de carbón agujereado. El análisis estadístico por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) fue llevado a cabo en un JEOL JEM-2100F a 200kV con una resolución de punto de 0,19 nm, equipado con un detector anular de campo oscuro de alto ángulo (HAADF), una cámara ULTRASCAN 1000 CCD de 2k x 2k, y un detector Oxford Instruments INCA Energy TEM 25 para el análisis químico por energía dispersiva de rayos X (XEDS). Los datos de alta resolución fueron obtenidos en un microscopio electrónico de transmisión de aberración corregida FEI-TITAN funcionando a 300 kV, con una resolución de 0,08 nm. Las imágenes de STEM (*Scanning Transmison Electron Microscopy*) fueron grabadas en intervalos de 16 a 20 segundos empleando el detector HAADF para recoger únicamente los electrones dispersados a alto ángulo y construir así imágenes de contraste Z.

RESULTADOS Y DISCUSION

El resultado más destacable que se encontró fue el aumento en la dispersión de Pt del 37% al 92% durante el transcurso de la reacción de HDC. Este aumento de la dispersión en el catalizador usado está relacionado con una disminución en el tamaño de partícula y la mejor distribución del Pt sobre el carbón. Si bien la identificación cuantitativa de nanopartículas por TEM no es precisa, las imágenes de STEM y la distribución de tamaños de partículas obtenidas por esta técnica confirman los datos de quimisorción mostrando una significativa re-dispersión del Pt en el catalizador tras haber pasado por la reacción. En el catalizador fresco, la mayoría de las partículas metálicas presentan una morfología elongada bastante inusual, mientras que en el catalizador usado, las partículas de Pt son significativamente más pequeñas, con una forma más esférica, como cabría esperar. A mayores aumentos (Figura 1) se puede observar con claridad el aspecto irregular de las partículas en el catalizador fresco, con dimensiones de 4 por 10 nm (Figura 1a). Además, se puede apreciar como solo parte de la partícula está en foco mostrando la distribución atómica, lo cual corrobora la naturaleza aglomerada de la fase metálica en este caso. Sin embargo, este tipo de partículas aglomeradas no aparecen en el catalizador usado, en el que se observaron normalmente partículas hexagonales de 3 y 4 nm de diámetro. La Figura 1b muestra un nanoparticula de Pt orientada en el eje de zona [110] mientras que en la Figura 1c se ve la orientación [001] de un empaquetamiento centrado en las caras característico del Pt^0. En esta última imagen se pueden apreciar algunas vacantes probablemente debidas a la fuerte irradiación de electrones empleada para el estudio por STEM.

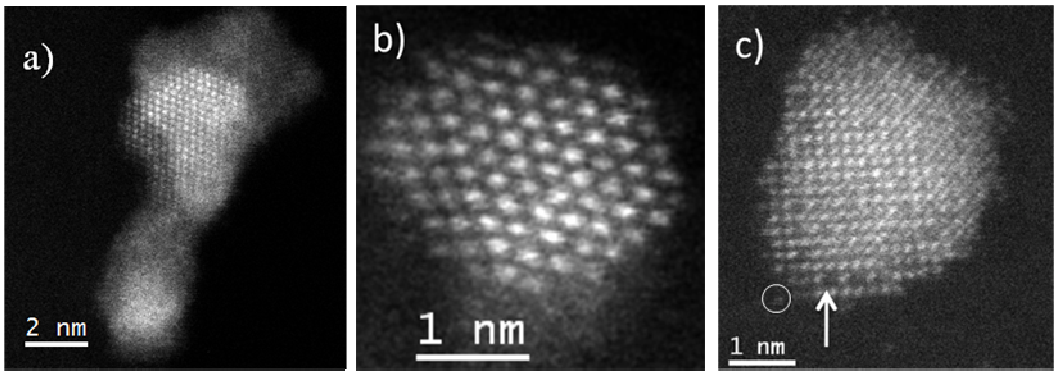


Figura 1. Imágenes de microscopía electrónica corregida de a) catalizador fresco y catalizador usado b) en la orientación [110]; y c) en la orientación [001].

BIBLIOGRAFÍA

[1] E. Dobrzynska, M. Posniak, M. Szewczynska, B. Buszewski, *Crit. Rev. Anal. Chem*. 40 (2010) 41.
[2] M.A. Álvarez-Montero, L.M. Gómez-Sainero, J. Juan-Juan, A. Linares-Solano, J.J. Rodriguez, *Chem. Eng. J.* 162 (2010) 599.
[3] M. A. Álvarez-Montero, L. M. Gómez-Sainero, A. Mayoral, I. Diaz, R.T. Baker, J. J. Rodríguez, *J. Catal*.
.

CARACTERIZACIÓN MEDIANTE FTIR *IN-SITU* DE CATALIZADORES BASADOS EN ZSM-5 Y Cu-ZSM-5

M. Navlani, D. Lozano, A. Bueno, D. Cazorla*

Grupo de Materiales Carbonosos y Medio Ambiente. Dpto. de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Ap. 99, E-03080, Alicante.
**cazorla@ua.es*

INTRODUCCIÓN

Gran parte de las emisiones de hidrocarburos (HC) de los vehículos con motores de combustión interna ocurre en el período de "arranque en frío", en el cual el catalizador de tres vías no es operativo. Una de las soluciones planteadas es el uso de una trampa que retenga y posteriormente oxide a los HC. Nuestros estudios previos revelan que la zeolita ZSM-5 es un material prometedor para esta aplicación [1]. Además, resultados preliminares obtenidos en nuestra investigación indican que ciertas zeolitas intercambiadas, en vez de desorber los HC son capaces de llevar a cabo su oxidación catalítica, y el comportamiento en la oxidación catalizada de los HC depende del catión intercambiado en dicha zeolita. Por todo ello, el objetivo del presente trabajo es estudiar la interacción entre el propeno (molécula modelo de los HC ligeros) y los catalizadores basados en zeolita ZSM-5 intercambiada con diferentes cationes (NH_4^+, H^+ y Cu^{2+}), empleando la técnica de espectroscopía infrarroja FTIR *in-situ*.

EXPERIMENTAL

Partiendo de NH_4-ZSM-5, (Zeolyst International; Si/Al= 15) se obtiene la forma ácida (H-ZSM-5) mediante tratamiento térmico a 450ºC. A continuación se lleva a cabo el intercambio iónico con cobre (usando $Cu(NO_3)_2.3H_2O$), obteniendo las muestras CuH-ZSM5(1) y CuH-ZSM5(2), (con 0.7 y 1.4 % en peso de cobre, respectivamente), en función de las condiciones de intercambio empleadas. Las muestras se caracterizan mediante EDX, DRX y TEM. Para los experimentos de adsorción-desorción de propeno se emplea un espectrómetro FTIR con un accesorio de reflectancia difusa. Previamente, las muestras se tratan *in-situ* a 350ºC en He. Los experimentos de adsorción se realizan a 30ºC con un flujo de 30 ml/min de 8000ppm de propeno en He. Seguidamente, las muestras se calientan hasta 350ºC en He para provocar la desorción de propeno, y se registra el espectro obtenido al calentar cada 25ºC.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de TEM (no mostrados aquí) revelan la presencia de nanopartículas de CuO en la muestra CuH-ZSM5(2), indicando que no todo el cobre está intercambiado. La presencia de estas nanopartículas no se ha detectado para la muestra CuH-ZSM5(1). Estas diferencias son consistentes con los resultados de FTIR en He (ver Figura 1), donde se aprecia que el pico correspondiente a la vibración O-H de los grupos (Si(OH)Al) (~3600 cm^{-1}) es más acusado en CuH-ZSM5(2). Dado que son los protones asociados a estos grupos los que se intercambian con iones cobre, se deduce que el grado de intercambio es menor en la muestra CuH-ZSM5(2) que en la CuH-ZSM5(1), aunque el contenido en cobre total sea mayor en CuH-ZSM5(2). En ambas muestras con

cobre, así como en la H-ZSM-5, se observa que al transcurrir el tiempo de adsorción, la banda correspondiente a la vibración de estiramiento de los OH de los grupos silanoles libres (~3745 cm^{-1}) permanece imperturbada, mientras que la de los OH de los ácidos de Brönsted (Si(OH)Al) (~3600 cm^{-1}) desaparece completamente. Asimismo, al aumentar el tiempo de adsorción de propeno, aparece una banda ancha de baja intensidad sobre 3550 cm^{-1}, atribuida a la formación de aductos entre los sitios ácidos de Brönsted y el propeno, mediante puentes de hidrógeno [2] y bandas de gran intensidad entre 2800 y 3000 cm^{-1}. Estas bandas son debidas a las vibraciones de estiramiento de los grupos C-H, concretamente a la tensión asimétrica del CH_3 y a la tensión simétrica del CH_2 (2950 y 2850 cm^{-1}, respectivamente), que se atribuyen a los oligómeros formados al interaccionar la zeolita con el propeno, los cuales quedan retenidos en los canales de la zeolita [2]. Cabe mencionar que las bandas a 2950 y 2850 cm^{-1} aparecen con mucha menor intensidad para la muestra NH_4-ZSM-5 (resultados no mostrados aquí). En los espectros obtenidos durante la desorción (no mostrados), se puede ver que tanto en la H-ZSM-5 como en las muestras con cobre, las bandas de la interacción zeolita-propeno no desaparecen al calentar a 350ºC, indicando que en este caso la interacción es muy fuerte, contrariamente a lo que sucede para la NH_4-ZSM-5.

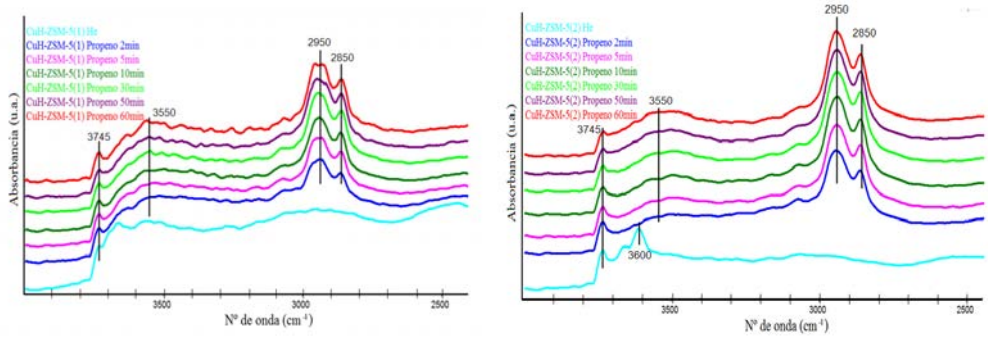


Figura 1. Espectro FTIR de la muestras CuH-ZSM5(1) y Cu-ZSM5(2) en atmósfera de He y durante la adsorción de propeno para diferentes tiempos de adsorción.

A partir de los resultados de FTIR *in-situ* se concluye que la interacción entre la zeolita y el propeno depende del catión intercambiado en la zeolita. Así, se observa que en el caso de la NH_4-ZSM-5 la interacción con el propeno es muy débil, ya que son los sitios ácidos de la zeolita los que interaccionan de forma efectiva con dicha molécula. Por otro lado, se ha visto que en el caso de las muestras con cobre, dependiendo de las condiciones de intercambio se obtienen diferente localización del catión, lo cual modifica su comportamiento como trampa de HC.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino (Proyecto 331/PC08/3-13.1) y a la Generalitat Valenciana (PROMETEO/2009/047) el apoyo financiero.

BIBLIOGRAFÍA

[1] J.M. López , M.V. Navarro, T. García, R. Murillo, A.M. Mastral, F.J. Varela-Gandía, D. Lozano-Castelló, A. Bueno-López D. Cazorla-Amorós. *Micropor. Mesopor. Mater*., 130 (2010) 239.

[2] S.Bordita, B. Civalleri, G. Spoto, C. Pazè, C. Lamberti, P. Ugliengo, A. Zecchina, *J. Chem. Soc., Faraday Tans*.,93 (1997), 3893.

ESTUDIO MEDIANTE MARCAJE ISOTÓPICO Y ESPECTROSCOPIAS *IN SITU* (DRIFT, XPS Y RAMAN) DEL MECANISMO DE DESCOMPOSICIÓN DE N_2O EN CATALIZADORES DE Rh.

S. Parres, I. Such, M.J. Illán, C. Salinas, A. Bueno.

Grupo de Materiales Carbonosos y Medio Ambiente. Dpto. Química Inorgánica. Universidad de Alicante. Ap.99, E-03080, Alicante.
sonia.parres@ua.es

INTRODUCCIÓN

Los catalizadores de Rh soportados en ceria presentan una excelente actividad para la descomposición de N_2O (gas que intervine en la destrucción de la capa de ozono y contribuye al efecto invernadero) en N_2 y O_2 a temperaturas relativamente bajas, habiéndose demostrado que son más efectivos que los catalizadores Rh/alúmina [1,2]. En trabajos anteriores [2,3] se ha propuesto que el soporte de ceria no es un mero portador inerte, sino que podría intervenir en el mecanismo de la reacción. El objetivo de este trabajo es determinar el mecanismo de descomposición de N_2O con dos catalizadores modelo Rh/ceria y Rh/alúmina, con el fin de entender mejor el papel de la ceria en dicha reacción.

EXPERIMENTAL

En este estudio se utilizaron dos catalizadores, denominados Rh/CeO_2 y Rh/γ-Al_2O_3, y los correspondientes soportes sin metal noble. El CeO_2 se preparó por calcinación de $Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ en aire a 600 ºC durante 90 minutos. Para preparar el catalizador de alúmina se empleo γ-Al_2O_3. El rodio se introdujo en ambos soportes por el método de impregnación por humedad incipiente, usando como precursor $Rh(NO_3)_3$. La calcinación se realizó a 500ºC durante 2 horas. Las diferentes muestras se caracterizaron empleando DRX, adsorción de N_2 a -196ºC, RTP-H_2 y TEM. Se realizaron ensayos de pulsos empleando gases isotópicos ($^{18}O_2$ y $^{15}N_2{}^{18}O$) y experimentos DRIFT-MS in situ con las mezclas reactivas N_2O y N_2O + O_2. Finalmente, se caracterizaron por XPS y Raman, los catalizadores frescos y después de tratamientos in situ con 1000 ppm N_2O/Ar a temperaturas entre 250 y 325 ºC.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las diferentes técnicas usadas en este estudio proporcionan información complementaria sobre el mecanismo de descomposición de N_2O en los catalizadores Rh/CeO_2 y Rh/γ-Al_2O_3. En los experimentos realizados con pulsos de gases isotópicos se observó que la descomposición de $^{15}N_2{}^{18}O$ en N_2 y O_2 es cuantitativa para ambos catalizadores. Sin embargo las cantidades de $^{18}O_2$, $^{16}O_2$ y $^{18}O^{16}O$ obtenidas (Figura 1) dependen del catalizador empleado. El catalizador de Rh/γ-Al_2O_3, emite como producto mayoritario el $^{18}O_2$, lo que indica una escasa participación del soporte de alúmina en el mecanismo de reacción. Sin embargo, el catalizador Rh/CeO_2 genera principalmente $^{16}O_2$ y $^{18}O^{16}O$ (la especie ^{16}O procede del soporte de ceria), evidenciando la participación del soporte de ceria en la descomposición del óxido nitroso. Esta

observación, que se confirma con los resultados de los análisis realizados mediante XPS y espectroscopía Raman, demuestra que el N_2O es capaz de oxidar los sitios vacantes de la ceria, asociados a la presencia de cationes Ce^{3+}, durante los ensayos de descomposición. Asimismo, se ha comprobado que el soporte de ceria mantiene el rodio parcialmente oxidado durante la descomposición del óxido nitroso mientras que el rodio soportado en alúmina es reducido a su estado metálico.

Por otra parte, en los experimentos DRIFTS in situ se observa la formación de especies nitrogenadas en la superficie ambos catalizadores. Estas especies incluyen N_2O quimisorbido, así como especies nitrogenadas oxidadas (nitritos y nitratos). En el catalizador $Rh/\gamma\text{-}Al_2O_3$, las especies nitrogenadas oxidadas no son intermedios del mecanismo de descomposición de N_2O sino que son meros espectadores ya que, a 200 ºC o temperaturas más elevadas en las que tiene lugar la descomposición de N_2O a N_2 y O_2, estas especies nitrogenadas oxidadas son estables. En cambio, en el catalizador Rh/CeO_2, estas especies no son estables lo que indica la participación de la ceria en el mecanismo de descomposición de N_2O.

De los resultados obtenidos se concluye que la diferente actividad observada para los catalizadores Rh/CeO_2 y $Rh/\gamma\text{-}Al_2O_3$ es consecuencia de que la ceria participa activamente en el mecanismo de reacción, quimisorbiendo N_2O y transfiriendo oxígeno en las interfases ceria-metal noble, mientras que la alúmina se comporta como un soporte prácticamente inerte.

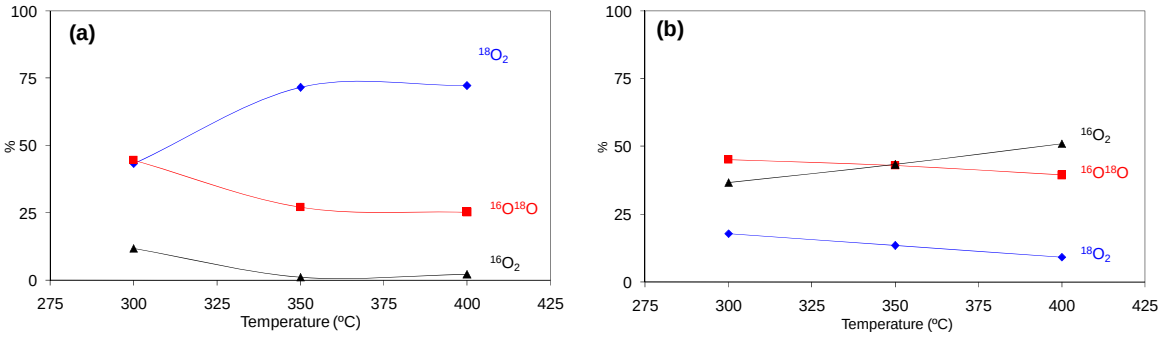


Figura 1. Emisión de especies O_2 como producto de la descomposición de $^{15}N_2{}^{18}O$ en experimentos de pulsos realizados con los catalizadores $Rh/\gamma\text{-}Al_2O_3$ (a) y Rh/CeO_2 (b).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación (CIT-420000-2009-48) y a la Generalitat Valenciana (PROMETEO/2009/047) la financiación necesaria para llevar a cabo este trabajo. S. Parres agradece su beca predoctoral a Universidad de Alicante-CAM-Unión FENOSA.

BIBLIOGRAFÍA

[1] F. Kapteijn, J. Rodríguez-Mirasol, J. A. Moulijn, Appl. Catal. B-Environ. 9 (1996) 25.
[2]A. Bueno-López, I. Such-Basáñez, C. Salinas-Martínez de Lecea, J. Catal. 244 (2006) 102.
[3] S. Parres-Esclapez, M.J. Illán-Gómez, C. Salinas-Martínez de Lecea, A. Bueno-López, Appl. Catal. B 96 (2010) 370.

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE NANOPARTÍCULAS DE Co_3O_4 SOPORTADAS SOBRE ALUMINOSILICATOS SBA-15

A. Pineda, A. M. Balu, J. M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero

Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie (C-3), Carretera Nacional IV, Km 396, E-14014 Córdoba, España, e-mail: q82pipia@uco.es

INTRODUCCIÓN

El empleo de nanopartículas metálicas soportadas ha tenido gran interés debido a su alta actividad y especificidad. Para la preparación de nanopartículas metálicas soportadas existen metodologías novedosas entre las que se incluyen la irradiación con microondas, la deposición por ultrasonidos y la molienda mecánica, que permiten el control de la dispersión y del tamaño de la nanopartícula [1]. Por otro lado, las nanopartículas de óxido de cobalto han sido usadas en procesos de oxidación, por ejemplo, la oxidación de CO y VOCs. En este trabajo, se describe la preparación de nanopartículas de óxido de cobalto soportadas sobre Al-SBA-15 y su aplicación en la oxidación selectiva del alcohol bencílico al benzaldehido, en fase líquida, asistida por microondas usando un oxidante verde, el peróxido de hidrógeno.

EXPERIMENTAL

Los aluminosilicatos con estructura SBA-15, utilizados como soporte, han sido sintetizados siguiendo un procedimiento descrito previamente por Bonardet y col. [2]. Los materiales conteniendo un 0,5 % en peso de cobalto han sido preparados por tres métodos diferentes, impregnación por humedad incipiente (CoAlWI), irradiación con microondas (CoAlMW) [3] y molienda mecánica (CoAlBM). En este último método, se muelen conjuntamente el soporte con la fuente de cobalto [$Co(NO_3)_2$], empleando un molino planetario (Retsch PM-100) utilizando bolas de acero inoxidable de 10 mm de diámetro, durante 10 minutos a 500 rpm. Los materiales preparados se han calcinado a 773 K, durante 4 horas. Para la caracterización de los materiales se han utilizado diferentes técnicas entre las que se incluyen la difracción de Rayos-X (DRX), la porosimetría de adsorción-desorción de nitrógeno, el análisis elemental (EDX), la espectroscopía electrónica de rayos-X (XPS) y la espectroscopía UV-vis.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra los difractogramas de rayos-X de las nanopartículas de cobalto soportadas sobre Al-SBA-15. El diagrama de difracción de rayos-X del sólido CoAlBM(3% en peso de Co) muestra líneas de difracción características del Co_3O_4 en fase espinela (Figura 1). En la Tabla 1, se muestran los resultados obtenidos en la oxidación selectiva del alcohol bencílico sobre los materiales objeto de estudio. Las conversiones en los materiales conteniendo Co son similares en todos los casos (en el intervalo de 40-45%) y las selectividades son superiores al 90%.

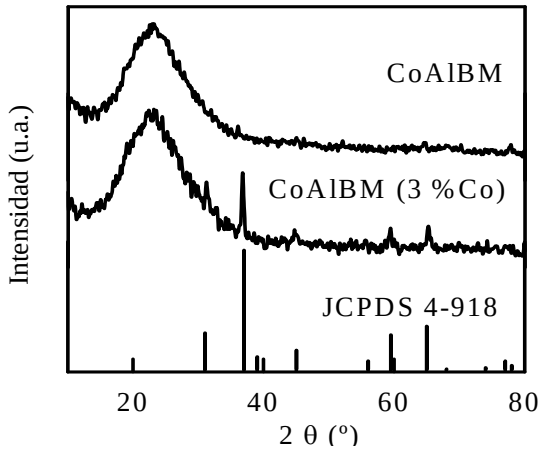
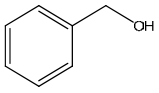
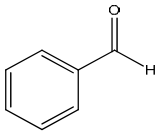


Figura 1. Diagrama de difracción de rayos-X de los materiales CoAlBM y CoAlBM(3 %Co) mostrando la presencia de la especie Co_3O_4 (JCPDS 9-418).

Tabla 1. Actividad catalítica (conversion total, Xt) y selectividad a la formación de benzaldehido(S_{BZDO}) en la oxidación del alcohol bencílico sobre nanopartículas de Co_3O_4 soportadas sobre materiales Al-SBA-15[a].

Materiales	Sustrato	Producto	Xt (mol%)	S_{BZDO} (mol%)
Al-SBA-15			16,0	> 99
CoAlBM			42,5	97
CoAlMW			38,0	89
CoAlWI			41,4	> 99

[a] Condiciones de reacción: 0,05 g catalizador, 2 mmol alcohol bencílico, 0,3 mL H_2O_2 50% (v/v), 2 mL acetonitrilo, potencia de irradiación con microondas: 300W, tiempo de reacción: 5 minutos.

La actividad catalítica del material obtenido por molienda mecánica en la oxidación del alcohol bencílico a benzaldehido asistida por microondas es comparable a la obtenida por los otros dos métodos, ofreciendo una alternativa interesante, simple y eficiente a los métodos convencionales para la preparación de nanopartículas soportadas.

AGRADECIMIENTOS

Ministerio de Ciencia e Innovación (Proyectos CTQ 2010-18126, AT2009-0031 y 2008-01330/BQU), Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía (P09-FQM-4781) y fondos FEDER.

BIBLIOGRAFÍA

[1] J.M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J.M. Marinas, A.A. Romero, *ChemSusChem*, 2 (2009) 17.

[2] B. Jarry, F. Launay, J.P. Nogier, V Montuilluot, L. Gengembre, J.L. Bonardet, *Appl. Catal. A*, 309 (2006) 117.

[3] A.M. Balu, A. Pineda, K. Yoshida, J.M. Campelo, P.L. Gai, R. Luque, A.A. Romero, *Chem. Commun.*, 309 (2010) 177.

SISTEMAS A BASE DE FÓSFORO-VANADIO-ALUMINIO: CARACTERIZACIÓN POR RMN ^{51}V, PROPIEDADES ÁCIDAS Y COMPORTAMIENTO EN LA OXIDACIÓN SELECTIVA DE METILBENCENO

F. Blanco-Bonilla*, F.M. Bautista, D. Luna, J.M. Marinas

Dpto Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales.
**e-mail de contacto: q32blbof@uco.es*

INTRODUCCIÓN

Como parte de nuestro trabajo en el estudio de sistemas de Al-V-P-O y su aplicación como catalizadores en la oxidación selectiva de hidrocarburos, aquí se muestra el comportamiento catalítico de varios sistemas P/V/Al y un sistema binario VPO en la oxidación selectiva de metilbenceno usando oxígeno y una mezcla de oxígeno y otro oxidante como es el N_2O, considerado también como un "atrapador" de radicales. Además, a efectos comparativos se estudia también el comportamiento de dos sistemas de vanadio soportado sobre dos soportes diferentes, fosfato de aluminio amorfo y óxido de circonio comercial. Asimismo, se detallan los resultados de la caracterización estructural por Resonacia Magnética Nuclear de ángulo mágico (RMN MAS) del isótopo ^{51}V, usando frecuencias de giro elevadas, 25 y 30 kHz, y la determinación de las propiedades ácidas mediante Termodesorción Programada (TPD) de piridina (Pi), que vienen a completar los análisis realizados previamente por TGA, XRD, DRIFT, DR UV-V y RMN de ^{31}P y ^{27}Al [1,2].

EXPERIMENTAL

La síntesis de los sistemas ternarios fue llevada a cabo mediante un método sol-gel anteriormente descrito [1,2] con una cantidad definida de $AlCl_3{\cdot}6H_2O$, H_3PO_4 y NH_4VO_3, reducido con ácido oxálico, (AlVPO-I, AlVPO-II y AlVPO-III, donde I,II y III indican las diferentes relaciones molares Al/V) y calcinados a 450ºC. Otro sistema fue preparado por el mismo método pero usando $VOCl_3$ como precursor y calcinados a 450 y 550ºC (AlVPO-450 y AlVPO-550). Como referencia se sintetizo un sistema binario VPO (P/V=1/1.3) empleando NH_4VO_3 como precursor (VPO-450 y VPO-550). Esta misma sal de vanadio se empleo en la preparación, por impregnación, de los catalizadores soportados en una cantidad necesaria para obtener un 10% en peso de V_2O_5. Se designan como 10V/$AlPO_4$ y 10V/ZrO_2. La evaluación catalítica de los sólidos se realizó en un reactor de lecho fijo y flujo continuo a presión atmosférica [3] a "condiciones estándar": peso de catalizador, W=100 mg, temperatura de reacción, T=300-360°C, alimentación de metilbenceno, F=0,6 mL/h; flujos de O_2 y He, 30 y 75 mL/min, respectivamente. Los espectros de RMN se han realizado en un aparato multinuclear de RMN Bruker Avance 400WB. Los perfiles TPD se han realizado en un aparato equipado con un detector TCD. Los sólidos (W=0,05g) se someten a un pretratamiento bajo flujo He=10mL/min desde Tª ambiente, 20ºC/min hasta 350 ºC, posteriormente son saturados de piridina y sometidos a un proceso de termodesorción (50ºC,1h; 50-400ºC a 10ºC/min).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de RMN ^{51}V, Tabla 1, indican la presencia de β-$VOPO_4$ (δ_i = -760 ppm) así como de V_2O_5 (δ_i = -610 ppm) como los principales componentes tanto en los sistemas ternarios como binarios, además en los soportados sólo se encuentra presente V_2O_5. El resto de las señales con un menor porcentaje pueden ser asociadas a distorsiones de estas especies principales y/o a diferentes especies de fosfato de vanadilo (α-$VOPO_4$). Los espectros obtenidos previamente, usando frecuencias de giro menores (3.5-6kHz), solo mostraban una señal a -760 ppm [1].

Tabla 1. Composición química y área superficial [3]; piridina quimisorbida (µmol/g); desplazamientos químicos isotrópicos ^{51}V; valores de conversión y selectividad a benzaldehido (BA), ácido benzoico (AcB), productos de acoplamiento (CA) y CO_2 a 320ºC

Catalizador	EDX	S_{BET}	Pi	δ_i (ppm)	Conv.	Selectividad (%mol)		
	V/Al	m^2/g				BA+AcB	CA	CO_2
AlVPO-450	1.18	11	24	-610; -665; -760; -777	30(12)[c]	14(4)	43(36)	39(60)
AlVPO-550[b]	1.29	3	-	-610; -665; -760	3	7	89	0
AlVPO-I-450	2.55	18	13	-610; -760; -777	19(21)	10(2)	64(12)	16(85)
AlVPO-II-450	1.01	4	2	-610; -700; -760; -777	1(3)	11(4)	89(35)	0(57)
AlVPO-III-450[b]	0.40	2	-	-610; -760	<1	30	70	0
VPO-450[b]	-	2	-	-610; -760; -777	<1	19	81	0
VPO-550[b]	-	<1	-	-610; -760; -777	<1	0	100	0
10V/$AlPO_4$	6.72[a]	95	82	-610	7(41)	18(3)	48(6)	0(90)
10V/ZrO_2[b]	-	4	-	-610	<1	0	100	0

[a] composición teórica, [b] no quimisorben piridina, [c] N_2O + O_2 como oxidante (F_{N2O}=5mL/min)

En cuanto a los resultados en la reacción del metilbenceno, en presencia de oxígeno, una mayor conversión y selectividad a los productos deseados se consigue con los sistemas ternarios en relación a los binarios, aumentando la actividad con la cantidad de aluminio presente en su composición y disminuyendo con el tratamiento térmico. El papel del soporte se ha puesto de manifiesto claramente, siendo el fosfato de aluminio mejor soporte para el vanadio que el óxido de zirconio. No obstante, los sistemas obtenidos por coprecipitación muestran mejores comportamientos que el obtenido por impregnación a composición similar. Las mejores actividades se consiguen en los catalizadores que poseen una mayor acidez. Por otro lado, la presencia de protóxido de nitrógeno en la alimentación conlleva, en general, un aumento notable de la conversión pero hacia el producto de oxidación total, principalmente.

AGRADECIMIENTOS

MICINN y fondos FEDER (CTQ 2008-01330; CTQ2010-18126); Junta de Andalucía y fondos FEDER (P07-FQM-2695; P09-FQM-4781).

REFERENCIAS

[1] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. García, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero and 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 and M.T. Siles, Catal. Today, 78 (2003) 269.
[3] F.M. Bautista, J.M. Campelo, D. Luna, J. Luque, J.M. Marinas and M.T. Siles, Chem. Eng. J. 120 (2006) 3.

SÍNTESIS DE ESFERAS HUECAS DEL TITANOSILICATO ETS-10 Y ESFERAS MESOPOROSAS DE SÍLICE FUNCIONALIZADAS

S. Sorribas, M.J. Nieto, B. Zornoza, C. Téllez, J. Coronas

Instituto de Nanociencia de Aragón. Universidad de Zaragoza. C/ Mariano Esquillor, Edificio I+D, 50018, Zaragoza
sarars@unizar.es

INTRODUCCIÓN

En los últimos años ha cobrado interés la preparación de membranas mixtas (MMM) para la separación de mezclas gaseosas combinando los beneficios de una fase polimérica (bajo coste y fácil procesamiento) y un material poroso inorgánico (Ej. esferas huecas de silicalita-1 [1] y esferas de sílice [2]). El titanosilicato ETS-10 se puede situar en la categoría de materiales zeolíticos por su analogía con las zeolitas (cristalinidad, tamaño de poro (0.49x0.76 nm), elevada estabilidad térmica y química, actividad catalítica, posibilidad de interacciones específicas con ciertas moléculas e intercambio iónico), habiéndose utilizado en la separación de CO_2 de otros gases [3]. La síntesis de esferas huecas de ETS-10 tendría la ventaja de que el titanosilicato ETS-10, a diferencia de silicalita-1 utilizada anteriormente con el mismo objeto [1], no necesita de agentes orgánicos directores de la estructura para su preparación, lo cual supone un menor coste en la síntesis y la activación de las esferas sin necesidad de calcinación final. Además, el carácter hidrofílico de estas esferas huecas completaría las aplicaciones encontradas para las esferas huecas de silicalita-1. A su vez, la sílice mesoporosa ordenada funcionalizada con grupos amino presenta especial interés en la adsorción de dióxido de carbono, cuya aplicación fundamental estaría enfocada hacia su captura de otros gases, una de las separaciones más destacadas a nivel energético y medioambiental. El objetivo de este trabajo es preparar y caracterizar microesferas huecas del titanosilicato microporoso ETS-10 y esferas de sílice funcionalizadas con grupos amino (APTES), que puedan servir para formular membranas mixtas.

EXPERIMENTAL

Las esferas mesoporosas de sílice se han sintetizado siguiendo la receta de un trabajo anterior [4]. La formación de las esferas huecas de ETS-10 se realiza por transformación de las esferas de sílice que actúan tanto de plantilla esférica como de fuente de silicio. Estas esferas, con ayuda de un polielectrolito (PDDA), se siembran de las necesarias semillas, y finalmente se añade el gel de síntesis para llevar a cabo la síntesis hidrotermal. Por su parte, la funcionalización del material de partida, las esferas de sílice mesoporosas, se realizó mediante tratamiento con 3-aminopropilsiloxano (APTES). Diferentes relaciones molares de esferas/APTES se pusieron a reflujo con tolueno bajo flujo de inerte durante 8 horas. Los productos se filtraron y se lavaron mediante extracción química con una mezcla etanol-HCl (37% peso) para la eliminación del exceso de aminas. Las muestras se han analizado mediante diversas técnicas de caracterización: microscopía óptica, SEM, TGA, FTIR, XRD y LA-XRD, y adsorción de N_2 y de CO_2.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La síntesis de ETS-10 se lleva a cabo habitualmente a 230ºC [3], temperatura a la cual se ha comprobado que las esferas de sílice se disuelven. Por este motivo se ha estudiado la síntesis de ETS-10 a menor temperatura (180 ºC). A esta temperatura en diferentes condiciones se han obtenido dos tamaños de partícula, medidos por SEM, uno entre 0.5-0.7 µm y otro de tamaño nanométrico (~80 nn). El difractograma de rayos X del primero muestra que se ha sintetizado ETS-10 pura mientras que la ETS-10 nanométrica contiene una cantidad apreciable de sílice amorfa (no mostrado). Los materiales anteriores se han utilizado para el proceso de siembra de las esferas de sílice. En la figura 1a, se muestra una esfera de sílice sembrada con las partículas de 0.5-0.7 µm. Después de la siembra se ha optimizado el proceso de síntesis hidrotermal para obtener esferas huecas de ETS-10.

En cuanto a la modificación de las esferas de sílice, los estudios con FTIR y LA-XRD han permitido comprobar que los materiales presentan dicha funcionalización manteniendo su estructura mesoporosa ordenada (MCM-41). Por SEM se observa que mantiene la forma esférica del material de partida. El análisis por TGA permite también corroborar la presencia y cuantificar los grupos aminos.

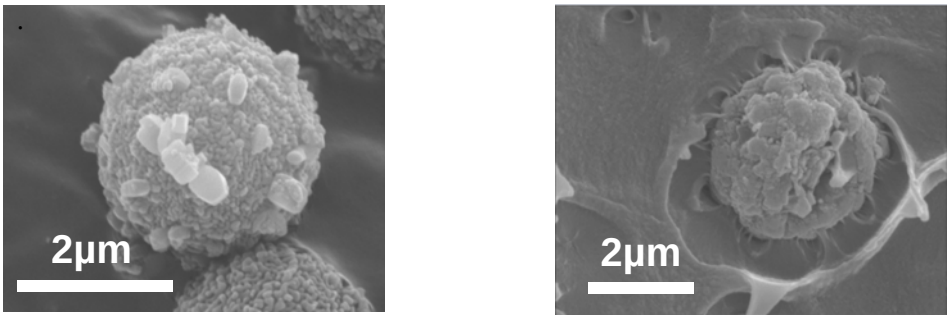


Figura 1. Imagen de SEM de: a) esferas de sílice sembradas con ETS-10, y b) membrana mixta de esferas de sílice modificadas con grupos amino y polisulfona.

Las esferas de sílice funcionalizadas y las microesferas huecas de ETS-10 se utilizan para preparar membranas mixtas con polímero polisulfona (figura 1b). Se miden las propiedades selectivas de las membranas preparadas y se comparan con los resultados de las membranas fabricadas con esferas mesoporosas de sílice [1].

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de ciencia e innovación (MAT2010-15870, CIT-420,000-2009-32 y beca FPU) y al Gobierno de Aragón (PI035/09 y beca DGA).

BIBLIOGRAFÍA

[1] B. Zornoza, S. Irusta, C. Téllez, J. Coronas, *Langmuir* 2009, 25(10), 5903.
[2] B. Zornoza, O. Esekhile, W.J. Koros, C.Téllez, J. Coronas, *Sep. Pur. Tech.* 77 (2011), 137.
[3] I. Tiscornia, I..Kumakiri, R.Bredesen, C.Téllez, J.Coronas, *Sep. Pur. Tech.* 73 (2010), 8.
[4] N. Navascués, C. Téllez, J.Coronas, *Microporous Mesoporous Mater*. 112 (2007) 561.

MODIFICACIÓN DE LAS PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE MATERIALES TIPO MCM-41 MEDIANTE LA INCORPORACIÓN DE METALES DE TRANSICIÓN

L. Collado[1], P. Jana[1], V. A. de la Peña O'Shea[1], J. Coronado[1], D. Serrano [1,2]

[1] *Unidad de Procesos Termoquímicos-IMDEA Energía, c/Tulipán s/n, 28933 (Madrid)*
[2] *Universidad Rey Juan Carlos, ESCET-Departamento de Tecnología Química y Energética, c/Tulipán s/n, 28933 (Madrid)*
Email de contacto: victor.delapenya@imdea.org

INTRODUCCIÓN

El principal interés por los materiales mesoestructurados es debido a que poseen una elevada superficie específica. Sin embargo, durante los últimos años se ha prestado una mayor atención al estudio de la funcionalización de los mismos con el fin de aumentar su versatilidad en procesos catalíticos [1]. La introducción de heteroátomos en la estructura silícea es uno de los mecanismos de modificación más interesantes, ya que permite rediseñar las propiedades electrónicas y catalíticas de los sistemas mesoporosos sin modificar sus características texturales y estructurales. Una de las posibles vías de utilización de estos sistemas es su empleo en reacciones fotocatalíticas [2, 3]. Recientemente, Frei et al. [2] han mostrado que la introducción de metales en la estructura de sistemas mesoporosos ordenados, como la MCM-41, da lugar a la formación de centros cromóforos (donde el metal actúa como donador de electrones) que modifican las propiedades electrónicas del SiO_2 permitiendo su empleo en reacciones fotocatalíticas. En el presente trabajo se ha llevado a cabo un estudio del efecto de las condiciones de síntesis en la preparación de materiales mesoestructurados MCM-41 modificados con metales de transición.

EXPERIMENTAL

El procedimiento de síntesis de los sistemas MCM-41 modificados con metales de transición se realizó mediante el método hidrotermal. En el caso de los materiales Fe-MCM41, para optimizar la incorporación del metal se prepararon diferentes materiales modificando la relación molar Si/Fe (20-200), el precursor metálico ($Fe(NO_3)_3$. $9H_2O$/$FeCl_3$/FeC_2O_4 $2H_2O$), el agente mineralizante (NaOH/DMA) y las condiciones del tratamiento hidrotermal (110ºC y distintos tiempos de envejecimiento: 48h/24h/sin tratamiento hidrotermal).Con el fin de determinar el efecto del método de síntesis en las propiedades químicas, estructurales, texturales y electrónicas de estos sistemas las muestras fueron caracterizadas mediante: ICP-AES, TG, DRX, adsorción-desorción de N_2 y espectroscopías FT-IR y UV/visible.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las propiedades texturales y estructurales están altamente influenciadas por el método de síntesis y el incremento de la relación Fe/Si, observándose una disminución de las propiedades mesoscópicas en comparación con la MCM-41 (Fig. 1A). En lo referente a las propiedades electrónicas se ha observado una clara modificación en los

sistemas dopados con Fe. El sistema MCM-41, es material aislante, quesolo muestra absorción de luz en la zonade UV-lejano. Sin embargo, las muestras modificadas con Fe presentan una intensa banda de absorción alrededor de 245 nm (Fig. 1B), asociada a transferencias de carga ligando-metal ($O^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$), indicando que la incorporación, en la estructura de la MCM-41, de especies aisladas de Fe^{3+} con coordinación tetraédrica ha tenido lugar durante el proceso de síntesis [3, 4]. La banda de absorción observada en el intervalo 350-500 nm, indica la presencia de nanopartículas de Fe_2O_3 [3, 4] segregadas sobre la superficie del material y de tamaño inferior a 3 nm, no detectables mediante difracción de rayos-X. Esta absorción se observa en todos los materiales excepto en los sintetizados a partir de $FeCl_3$, indicando que este precursor favorece la incorporación mayoritaria del metal en forma de especies aisladas. Gracias a la optimización de las condiciones de síntesis se ha logrado modificar a nivel estructural los sistemas MCM-41 dando lugar a cambios en las propiedades electrónicas de estos sistemas.

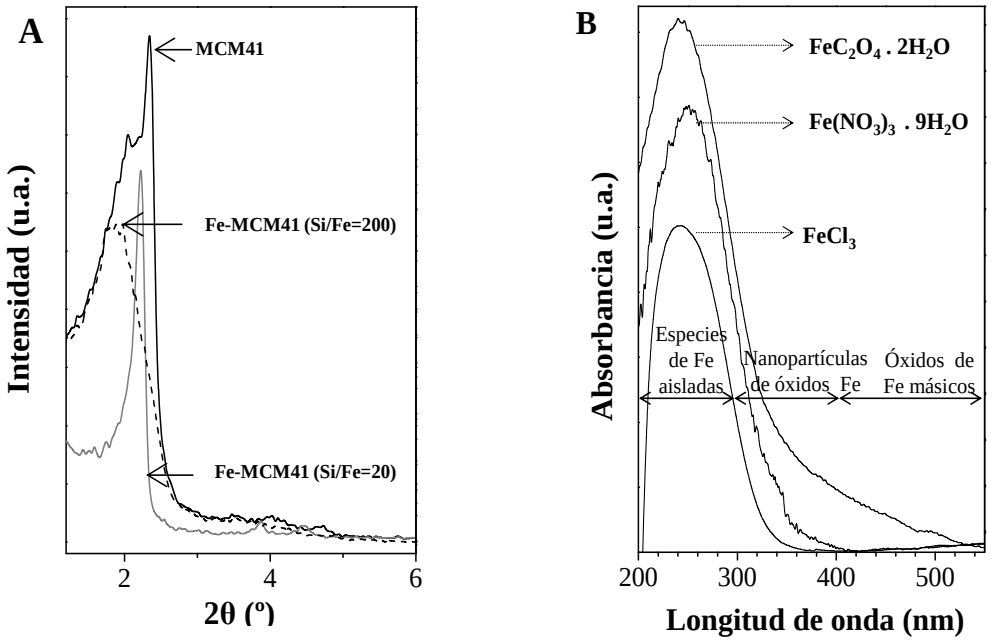


Figura 1.(A) Perfiles de difracción de rayos-X a bajo ángulo. (B) Espectro UV/Vis de Fe-MCM41 (Si/Fe=200) para diferentes precursores metálicos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CDTI-MICINN por la financiación de este trabajo en el marco del Programa CENIT 2009, al proyecto ENE2009-09432 y al programa Ramón y Cajal, así como a la empresa Acciona Infraestructuras, S.A.

BIBLIOGRAFÍA

[1] A. Taguchi, F. Schüth. *Micro. Meso. Mat.* 77 (2005) 1-45.
[2] W.W. Weare, Y. Pushkar, V.K. Yachandra, H. Frei. *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 11355-11363.
[3] S. Samanta, S. Giri, P.U. Sastry, N.K. Mal, A. Manna, A. Bhaumik. *Ind. Eng. Res.* 42 (2003) 3012-3018.
[4] A. Tuel, I. Arcon, J.M. Millet. *J. Chem. Soc.* 94 (1998) 3501-3510.
[5] J-S. Choi, S-S. Yoon, S-H. Jang, Ahn W-S. Catal. Today 111 (2006) 280-287.

INFLUENCIA DEL MÉTODO DE SÍNTESIS DE SAPO-34 EN SU COMPORTAMIENTO CATALÍTICO EN EL PROCESO MTO

Teresa Álvaro-Muñoz, Carlos Márquez-Álvarez, Enrique Sastre

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Marie Curie, 2, Cantoblanco, 28049 Madrid. teresa.alvaro@icp.csic.es

INTRODUCCIÓN

Debido a los altos precios de los combustibles y a que las fuentes naturales de los mismos son limitadas, es necesario el desarrollo de nuevos procesos para la producción de compuestos que tradicionalmente se obtienen a partir de ciertas fracciones del petróleo. Es el caso de las olefinas ligeras (principalmente propileno y etileno), las cuales se encuentran entre los materiales más demandados en la industria petroquímica y que tradicionalmente se obtienen a partir del craqueo de naftas. El proceso MTO permite producir olefinas ligeras partiendo de gas o carbón, por transformación del metanol obtenido a partir de gas de síntesis, constituyendo una ruta interesante para obtener productos de alto valor añadido para la industria petroquímica utilizando fuentes alternativas al petróleo [1-3]. Algunos silicoaluminofosfatos, en concreto SAPO-34, han sido empleados como catalizadores en el proceso MTO obteniéndose altas selectividades de olefinas ligeras [4]. Sin embargo, el principal inconveniente de estos materiales es su rápida desactivación, atribuida principalmente a la deposición de productos carbonosos –coque- sobre su superficie, bloqueando el acceso del reactivo a los canales del catalizador [5,6]. Distintos estudios indican que la morfolgía de estos materiales puede afectar a sus propiedades y aplicaciones. El proceso de adsorción durante la reacción catalítica está muy influenciado por el tamaño de partícula debido a las limitaciones de difusión de las moléculas en los microporos [7]. Para catalizadores que poseen gran tamaño de cristal, el tiempo de residencia de los hidrocarburos es alto debido al largo camino de difusión. En este caso, los compuestos aromáticos no pueden escapar de los poros del catalizador y rápidamente tienen lugar polimeraciones sucesivas debido al mayor tiempo de residencia. Con el fin de tratar de mejorar la resistencia de este tipo de catalizadores a la desactivación, en este trabajo se trata de obtener materiales de menor tamaño de partícula empleando síntesis en medio bifásico y se analiza el comportamiento de estos materiales en la reacción MTO.

EXPERIMENTAL

Los catalizadores con estructura SAPO-34 se obtuvieron por síntesis hidrotermal (Tabla 1) utilizando hidróxido de tetraetilamonio como agente director de estructura. Los materiales preparados se calcinaron a 823 K para eliminar el compuesto orgánico empleado. Las muestras se caracterizaron por difracción de rayos X, análisis termogravimétrico, adsorción-desorción de nitrógeno, microscopía electrónica de barrido (SEM) y resonancia magnética nuclear de ^{29}Si (RMN). La reacción de conversión de metanol a olefinas se realizó en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica a 673 y 723 K. Los productos de reacción fueron analizados en línea por cromatografía de gases.

Tabla 1. Condiciones de síntesis de los catalizadores

Catalizador	Composición molar [a]	pH	T (ºC)	t (h)
Convencional [b]	$1Al_2O_3:1P_2O_5:0,6SiO_2:1TEAOH:40H_2O$	6,8	150	120
CTABr-L [b]	$1Al_2O_3:1P_2O_5:0,6SiO_2:2TEAOH:4.4Hex:0.144CTABr:40H_2O$	7,9	150	120
CTABr-TEOS [c]	$1Al_2O_3:1P_2O_5:0,6SiO_2:2TEAOH:4.4Hex:0.144CTABr:40H_2O$	8,3	150	120
HA-L [b]	$1Al_2O_3:1P_2O_5:0,6SiO_2:2TEAOH:4.4Hex:0.144HA:40H_2O$	8,0	150	120
HA-TEOS [c]	$1Al_2O_3:1P_2O_5:0,6SiO_2:2TEAOH:4.4Hex:0.144HA:40H_2O$	8,7	150	120

[a] CTABr: bromuro de cetiltrimetilamonio; Hex: hexanol; HA: hexadecilamina. [b] Como fuente de silicio se utilizó sílice coloidal (Ludox) o [c] tetraetilortosilicato.

RESULTADOS

En todas las condiciones de síntesis mencionadas se obtuvieron cristales de SAPO-34 (tipo estructural CHA). Mediante la síntesis en medio bifásico se consiguió reducir de 500 a 200 nm el tamaño de cristal. Se ha observado que parte del surfactante se encuentra en los cristales neutralizando parcialmente la carga negativa en la red. De este modo, el surfactante además de ayudar a la dispersión de las fases orgánica y acuosa estabiliza la fase cristalina. Los materiales preparados con CTABr como surfactante presentan una mayor estabilidad en el proceso MTO, manteniendo altas conversiones (superiores al 80%) durante ocho horas, mientras que en los materiales preparados por el método convencional, la actividad decae a tiempos más cortos. Esto puede ser debido, por una parte, al menor tamaño de cristal o, por otra, a una diferente distribución del tipo de centros activos del catalizador como efecto del método de síntesis empleado.

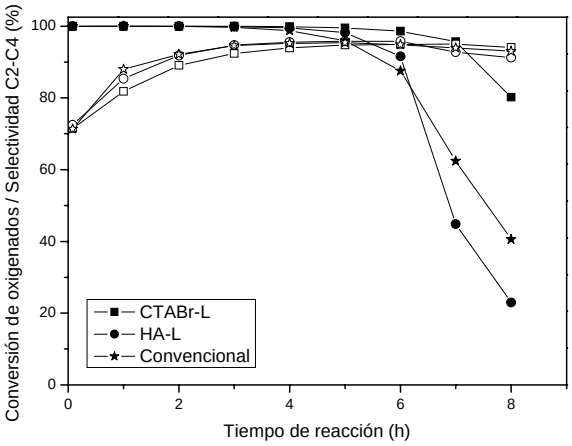


Tabla 1. Conversión del proceso MTO (símbolos llenos) y selectividad (símbolos vacíos).
Condiciones de reacción: WHSV = 1,2 h^{-1}, T= 673K, 1,0 g de catalizador.

CONCLUSIONES

Se han sintetizado catalizadores tipo SAPO-34 en medio bifásico con tamaños cristalinos alrededor de 200 nm. El catalizador preparado con CTABr presenta una mayor estabilidad en la reacción MTO, lo que demuestra el efecto beneficioso de esta nueva estrategia de síntesis.

AGRADECIMIENTOS

T. Álvaro agradece al CSIC la concesión de una beca JAE predoctoral. Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación (Proyecto CTQ2009-13569).

BIBLIOGRAFÍA

[1] G.A. Olah, A. Goeppert, G.K.S. Prakash, J. Org. Chem. 74 (2009) 487
[2] C. Song, Catal. Today 115 (2006) 2
[3] C.N. Hamelinck, A.P.C. Faaij, J. Power Sources 111 (2002) 1
[4] J. Liang, H.-Y. Li, S-Q. Zhao, W.-G. Guo, R.-H. Wang, M.-L. Uing, Appl. Catal. 64 (1990) 31
[5] D. Chen, K. Moljord, T. Fuglerud, A. Holmen, Microporous Mesoporous Mater. 29 (1999) 191
[6] S. Wilson, P. Barger, Microporous Mesoporous Mater. 29 (1999) 117
[7] Y. Hirota, K. Murata,M. Miyamoto, Catal. Lett. 140 (2010) 22

EL EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA SÍNTESIS HIDROTERMAL DE ÓXIDOS MIXTOS MoVTe(Nb)O

S. Hernández, P. Concepción, F. Ivars, J. M. López Nieto

Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Campus de la Universidad Politécnica de Valencia, Av. Naranjos s/n, 46022 Valencia; jmlopez@itq.upv.es

INTRODUCCIÓN

Los catalizadores basados en óxidos mixtos de MoVTeNbO, desarrollados por Mitsubishi en los años 90, han demostrado ser eficaces para la oxidación/amoxidación de propano a ácido acrílico/acrilonitrilo [1]. Este tipo de sistemas catalíticos presentan principalmente dos fases cristalinas: (i) $(Te_2O)M_{20}O_{56}$, (*M*= Mo, V, Nb), denominada como fase M1; y (ii) $Te_{0.33}MO_{3.33}$ (*M*= Mo, V, Nb), denominada como fase M2. La fase M1 es, por si misma, activa y selectiva en la oxidación parcial de propano o propileno a ácido acrílico, mientras que la fase M2 sólo es activa en la oxidción de propileno, aunque la presencia de ambas fases podría tener un efecto sinérgico mejorando el rendimiento a ácido acrílico [2]. Por otra parte, es bien conocido que, la mayor o menor presencia de la fase M1 en la composición final del catalizador [3] se ve fuertemente influenciada por las condiciones de síntesis, como el pH [4], la naturaleza de las sales metálicas empleadas [5] o la composición del gel de síntesis. El objetivo del presente trabajo es el estudio de la influencia de la temperatura de la síntesis hidrotermal sobre la formación de la fase M1 en catalizadores MoVTe(Nb)O, con o sin Nb; así como, sobre sus propiedades catalíticas en la oxidación selectiva de propano a ácido acrílico.

EXPERIMENTAL

Los catalizadores MoVTe(Nb)O, con Nb y sin Nb, se han preparado por el método hidrotermal a 135, 150 ó 175ºC a partir de una disolución acuosa de las sales correspondientes con una composición molar Mo/V/Te/Nb de 1/0.25/0.17/0.17 o 1/0.50/0.17/0. El gel así obtenido se introdujo en un autoclave de acero inoxidable durante 48 horas. El precursor resultante se trató térmicamente a 600°C en corriente de N_2 durante 2 horas [5].

Los materiales se han caracterizado mediante diferentes técnicas físico-químicas: S_{BET}, difracción de rayos X, microscopía SEM y TEM con EDX, TPR-H_2 y TPD-NH_3.

Los experimentos catalíticos para la oxidación de propano se han llevado a cabo a presión atmosférica en el intervalo de temperaturas 340-400°C. La alimentación consiste en una mezcla de $C_3H_8/O_2/H_2O$/He con una relación molar de 4/8/30/58. El análisis de reactivos y productos se lleva a cabo por cromatografía de gases [5].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1A se muestran los difractogramas de rayos X de los óxidos mixtos preparados a temperatura de síntesis diferentes, activados a 600ºC bajo flujo de N_2. Independientemente de la temperatura de síntesis, los materiales con niobio (MoVTeNb) tratados a 600ºC presentan principalmente la fase M1, mientras que en los materiales sin Nb (MoVTe) se observa la presencia de varias fases (M1, M2 y

$TeMo_5O_{16}$). Dado que en los materiales MoVTe sintetizados sólo se observaba la presencia de M1 (Figura no incluida), la formación de las otras fases cristalinas en el catalizador calcinado sugiere cierta descomposición de fase M1 durante el tratamiento térmico. Sin embargo, a medida que aumenta la temperatura de síntesis, se observa un aumento de la formación de la fase M1 y M2 durante el tratamiento térmico a 600ºC.

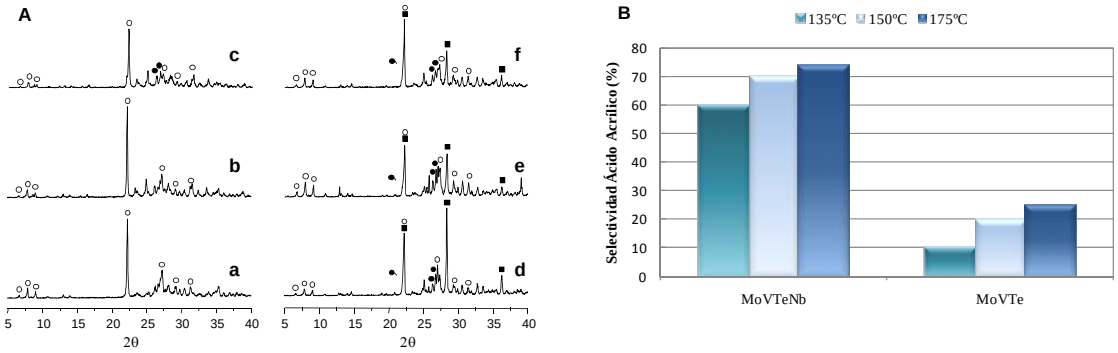


Figura 1. ***A****) Difractogramas de rayos X de los óxidos MoVTe(Nb), con Nb (****a-c****) y sin Nb (****d-f****), obtenidos a diferentes temperatura de síntesis hidrotermal: 135 (****c****, ****f****); 150 (****d****, ****e****) ó 175ºC (****a****, ****d****).Símbolos: fase M2 (■); fase M1 (○); $TeMo_5O_{16}$ (●). **B)** Selectividad a ácido acrílico (a una isoconversión de propano de 20%) obtenida durante la oxidación de propano (a 380ºC y tiempo de contacto, W/F, de 200 g_{cat} h mol^{-1}_{C3H8},) con catalizadores MoVTe(Nb)O preparados a diferentes temperaturas de síntesis.*

En la Figura 1B se observa la variación de la selectividad a ácido acrílico obtenida durante la oxidación de propano con catalizadores MoVTe(Nb)O. En ambos casos, se puede apreciar que la selectividad a ácido acrílico aumenta al aumentar la temperatura de la síntesis hidrotermal. Además, los materiales MoVTeNb presentan una selectividad a ácido acrílico mayor que los correspondientes sin Nb (MoVTe). Este comportamiento diferente puede explicarse por la incorporación de Nb, el cual estabiliza la formación de la fase M1, favoreciendo además la desaparición de los centros ácidos Brönsted de la superficie del catalizador, lo que favorece un aumento del rendimiento a ácido acrílico [4].

Así, el comportamiento catalítico de estos materiales puede explicarse en función de la mayor o menor presencia de la fase M1 (así como de su estabilidad durante la activación a 600ºC). La presencia de Nb en el material es clave en la mejora de las propiedades catalíticas al favorecer cambios en la superficie del catalizador [4]. Pero además favorece un aumento de la estabilidad de la fase M1, aumentando la eficacia de los catalizadores en la oxidación parcial de propano a ácido acrílico.

Los autores agradecen a la CICYT (proyecto CTQ2009-14495) la financiación.

BIBLIOGRAFÍA

[1] T. Ushikubo, H. Nakamura, Y. Koyasu, S. Wajiki,*US Patent* 5380933 (1995).
[2] M. Baca, A. Pigamo, J. L. Dubois, J. M. M. Millet, *Topics in Catalysis* 23 (2003) 39.
[3] A. Celaya Sanfiz, T. Hansen, F. Girgsdies, O. Timpe, E. Rödel, T. Ressler, A. Trunschke, R. Schlögl, *Topics in Catalysis* 50 (2008) 19.
[4] J. M. Oliver, J. M. López Nieto, P. Botella, A. Mifsud, *Applied Catalysis A: General* 257 (2004) 67.
[5] P. Concepción, S. Hernandez, J. M. López Nieto, Appl. Catal. A 391 (2011) 92..

SOPORTES CATALÍTICOS ESTRUCTURADOS A PARTIR DE RESIDUOS INDUSTRIALES

S. Romero, M.I. Domínguez, A. Muñoz-Murillo, M.A. Centeno, J.A. Odriozola

Dpto. Q. Inorgánica e Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, U. de Sevilla-CSIC, Avda. Américo Vespucio, 49, 41092, Sevilla.
Email de contacto (mleal@icmse.csic.es)

INTRODUCCIÓN

La Ley vigente en materia de residuos [1] insta a las industrias a la valorización de los residuos frente a otras técnicas de gestión con el propósito de reducir el consumo de energía y de materias primas. En este trabajo se emplean residuos procedentes de la metalurgia del cobre y del acero inoxidable para la fabricación de espumas cerámicas. Con la utilización de estos residuos se consigue dotarlos de valor añadido, evitando los gastos que implica su gestión y consiguiendo un ahorro en materias primas, con el consiguiente beneficio para el medio ambiente. Los monolitos cerámicos convencionales presentan canales estrechos longitudinales en los que se establece un flujo laminar que limita la transferencia de materia de la fase gas a la película catalítica de la pared. Sin embargo, en las espumas cerámicas de porosidad abierta, al tener los canales interconectados, se establece un patrón de flujo tortuoso en el que, a costa de un ligero aumento de la pérdida de carga, se aumenta la turbulencia y la mezcla radial de materia y temperatura. En una primera fase del trabajo, se elaboran espumas de cordierita a partir de óxidos comerciales, con el fin de optimizar el proceso de preparación, tanto en lo referente a las composiciones, como a los tratamientos térmicos o a los aditivos necesarios para conseguir barros con la reología apropiada. En una segunda fase, se preparan espumas utilizando los residuos industriales.

EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

Las espumas cerámicas se han preparado por el método de replicación [2], consistente en la utilización de un esqueleto de poliuretano (PU) de porosidad controlada como base estructural para la cerámica. La espuma se impregna con un barro de la mezcla cerámica y se somete a un tratamiento térmico en el que se produce la combustión del polímero y la consolidación del material cerámico.

A partir de óxidos comerciales, se prepararon mezclas con la composición química de la cordierita (13,78% MgO, 34,86%·Al_2O_3, 51,36% SiO_2) a las que se añadieron aditivos para disminuir su temperatura de síntesis (≈1400 ºC). Las mezclas se molieron y se prepararon pastillas para favorecer la reacción en estado sólido durante el tratamiento térmico. A la vista de los resultados, se seleccionó el uso de H_3BO_3 como aditivo y una temperatura de 1200ºC, condiciones en las que se obtuvo cordierita como fase cristalina principal. En este punto, se plantean dos vías de trabajo: obtener los barros con que impregnar las espumas de PU: a partir de la mezcla de óxidos no sintetizada, o bien, a partir del producto ya sintetizado. En ambos casos, es necesario el uso de aditivos para estabilizar y/o modificar la reología del barro, mejorando las características del recubrimiento y las propiedades de la espuma cerámica final. Tras ensayar distintos aditivos, se seleccionaron el calgón como dispersante y el alcohol

polivinílico como aglutinante. Las espumas preparadas a partir de la mezcla de óxidos no mantienen la estructura tras el tratamiento térmico, produciéndose su colapso. La explicación puede estar en la gran perdida de volumen que sufre el material durante el proceso de síntesis. Sin embargo, empleando barros preparados a partir del producto previamente sintetizado, se obtuvieron espumas cerámicas con buenas propiedades mecánicas, tanto a 1200 como a 1100ºC (figura 1).

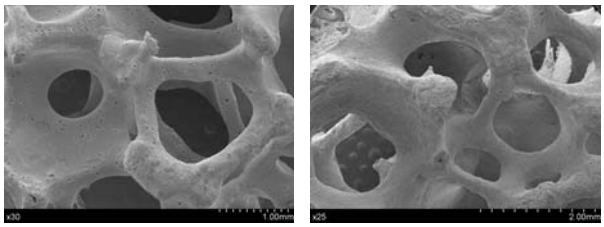


Figura 1. Imágenes SEM de las espumas obtenidas a 1200 y 1100 ºC.

Para la preparación de espumas cerámicas a partir de los residuos industriales, se emplea escoria de cobre como sustitutivo mayoritario de la sílice y un refractario de alta alúmina usado en la fabricación de acero inoxidable en sustitución de la alúmina comercial (tabla 1). Las espumas impregnadas (figura 2A) son sometidas a tratamiento térmico a 1100ºC, obteniéndose espumas cerámicas consolidadas pero deformadas (figura 2B) debido a la fusión parcial del material. Esto pone de manifiesto el menor punto de fusión del material obtenido a partir de residuos en comparación con el obtenido a partir de los óxidos puros, haciéndose necesario disminuir la temperatura de consolidación hasta los 950ºC (figura 2C).

Tabla 1. Composición de la mezcla preparada utilizando los residuos.

Alta alúmina	Escoria de cobre	Óxido de magnesio	Ácido bórico
17,3%	71,3%	6,0%	5,4%

Figura 2. A) Espuma impregnada antes del tratamiento térmico. B y C) Espumas tras tratamiento a 1100 y 950ºC, respectivamente.

CONCLUSIONES

Empleando el método de replicación y partiendo del material cerámico previamente sintetizado para preparar los barros de impregnación, se ha logrado preparar, a temperatura relativamente bajas, espumas cerámicas a partir de residuos industriales. Estas espumas pueden ser utilizadas como soportes catalíticos estructurados en los que la presencia de metales puede tener una influencia positiva en la actividad catalítica.

BIBLIOGRAFÍA

[1] BOE nº 96 (22 de abril de 1998).
[2] J. Luyten, S. Mullens, J. Cooymans, A.M. De Wilde, I. Thijs, R. Kemps. *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 829.

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ORO SOPORTADAS EN MATERIALES CERÁMICOS

A. Caballero[1], M. Gutiérrez[1], E. Terrés[2], J. Aguilar[1], M. Torres[1]

[1] *Área de Química Aplicada, Universidad Autónoma Metropolitana unidad Azcapotzalco, México D.F., 02200, México*
[2] *Lab. Microscopía, Instituto Mexicano del Petróleo, México D.F., 07730, México.*
Email de contacto: gam@correo.azc.uam.mx

INTRODUCCIÓN

En años recientes se ha incrementado notablemente el estudio de nanopartículas metálicas para su aplicación en catálisis, debido a su alta área superficial, su alta relación de átomos superficiales al volumen de la partícula, así como propiedades electrónicas que solo existen en tamaño nanométrico. En especial, hay un gran interés en el estudio de nanopartículas de oro, por su gran actividad catalítica para reacciones de oxidación a baja temperatura [1], por ejemplo la oxidación de CO [2] o bien, en aplicaciones en catálisis heterogénea en donde, las nanopartículas se soportan sobre materiales como el TiO_2, nanotubos de carbono y alúmina, entre otros. Estos soportes le confieren una buena estabilidad química y mecánica para su uso como a catalizadores, además de permitir una buena dispersión del metal. Una característica importante es un buen anclaje sobre el soporte para eliminar la pérdida del metal por lixiviado en reacciones trifásicas, por lo que una opción interesante, es soportar las nanopartículas sobre la superficie de membranas cerámicas para su uso en reactores de membrana [3]. En este trabajo se describe la preparación de catalizadores a base de nanopartículas de Au soportadas en diferentes materiales, por una parte se emplea TiO_2 preparado por el método sol-gel y por otra parte, se utilizan dos diferentes composiciones de soportes tubulares, uno de alúmina y el otro de titania; el método empleado para la deposición de las nanopartículas de Au sobre los diferentes soportes es el de deposición-precipitación con urea. La preparación de estos materiales es la primera etapa de un proyecto de investigación que tiene como fin su empleo posterior en la eliminación de drogas anti-inflamatorias no esteroideas, como lo es el naproxeno, ya que en estudios realizados por otros investigadores [4] se menciona su presencia en los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales y el riesgo ambiental derivado de ello [5].

EXPERIMENTAL

Por una parte se ha realizado la síntesis de TiO_2 en polvo, de acuerdo al protocolo descrito en la literatura [6], y por otra se han empleado soportes comerciales de geometría tubular, el primero de γ-Al_2O_3 (Pall Exekia) con diámetro externo de 1 cm, e interno de 0.7 cm, longitud de 15 cm y tamaño de poro promedio de 5 nm; y el segundo de TiO_2 (TAMI Industries) multicanal, con diámetro externo de 1 cm, longitud de 15 cm y tamaño de poro promedio de 5 nm, con 7 canales (ver Figura 1), el uso de éstos últimos es con el fin de contar con una mayor superficie para dispersar las nanopartículas de Au.

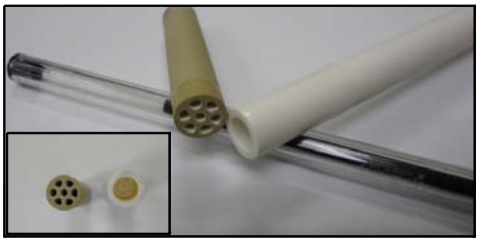


Figura 1. Fotografías de los soportes comerciales empleados para la preparación de membranas catalíticas con nanopartículas de Au.

Para la síntesis de nanopartículas de Au se empleó el método de deposición-precipitación con urea utilizado por Zanella y Louis (2005). Para el caso de las membranas, con el soporte de alúmina primeramente se procede a depositar una película de TiO_2, usando como precursor el material obtenido por sol-gel. El depósito de las nanopartículas de oro, en ambas configuraciones de soportes tubulares, se realiza utilizando 15 ml de las nanopartículas previamente sintetizadas, en 60 ml de agua desionizada, la solución se pasa a través de los poros del soporte por 10 min, se lavan con agua desionizada, se secan a 50ºC por 18 h en vacío de 80 kPa. Finalmente se someten a un tratamiento térmico con atmosferas de N_2 e H_2 por dos horas con cada uno de ellos, a 300°C. La caracterización de los polvos Au/TiO_2 se ha realizado empleando las técnicas de XRD, SEM/EDS, Adsorción-Desorción de N_2, FTIR, TPD/TPR y las membranas Au/TiO_2-Al_2O_3 y Au/TiO_2, por XRD y SEM/EDS.

RESULTADOS

La Figura 2, presenta las micrografias tanto de las nanopartículas de Au soportadas en Au/TiO_2, como de las soportadas en Au/TiO_2-Al_2O_3, en ambos casos se observan partículas esféricas de tamaño en torno a 10 nm.

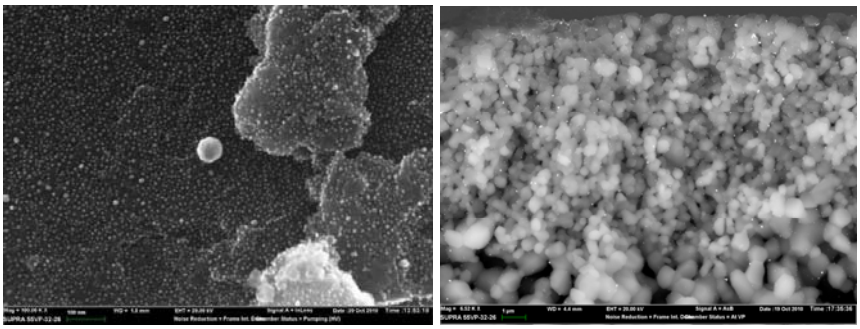


Figura 2. Micrografias del polvo Au/TiO_2 y de la membrana Au/TiO_2-Al_2O_3.

BIBLIOGRAFÍA

[1] S. Joly, R. Kane, L. Radzilowski, T. Wang, A. Wu, R. E. Cohen, E. L. Thomas, M. F. Rubner, *Langmuir* 16 (2000) 1354.
[2] R. Zanella, C. Louis, *Catal. Today* 107–108 (2005) 768.
[3] D.M. Dotzauer, S. Bhattacharjee, Y. Wen, M.L. Bruening, *Langmuir* (2009) 1865.
[4] C. Tixier, H.P. Singer, S. Oellers, S. R. Müller, *Environmental Science & Tech*. 37 (2003) 1061.
[5] J. Siemens, G. Huschek, C. Siebe, M. Kaupenjohann, *Water Research* 42 (2008) 2124.
[6] J. Hernández, R. Zanella, A., Aguilar, R.D. Arizabalo, S. Castillo, M. Moran, *Mat. Sci. and Eng.* 174 (2010) 13.

DEPOSICIÓN DE UN CATALIZADOR Au/TiO_2 SOBRE ACERO INOXIDABLE

M.I. Domínguez, A. Corrales, S. Ivanova, L.M. Martínez, M.A. Centeno, J.A. Odriozola

Dpto. Q. Inorgánica e Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, U. de Sevilla-CSIC, Avda. Américo Vespucio, 49, 41092, Sevilla.
Email de contacto mleal@icmse.csic.es

INTRODUCCIÓN

Los catalizadores basados en oro presentan alta actividad en reacciones en fase gas, tales como la reducción de NO y la oxidación de CO o de compuestos orgánicos volátiles. La actividad catalítica depende del tamaño de partícula y del contenido de oro, siendo el efecto del tamaño de partícula más importante en catalizadores con bajos contenidos de oro. Entre los óxidos empleados como soporte del oro, el óxido de titanio es uno de más utilizados en la actualidad, al ser un soporte activo, por su carácter reducible. Por otra parte, en los reactores heterogéneos tradicionales de lecho fijo, el catalizador se dispone como un relleno en forma de partículas o en pastillas de formas variadas. En estos sistemas se produce una alta caída de presión, con la consiguiente pérdida de eficiencia en el proceso químico. Este problema se minimiza con el uso de estructuras monolíticas, metálicas o cerámicas, que sirvan de soporte al catalizador. Los monolitos metálicos presentan ciertas ventajas frente a los cerámicos como son su mayor resistencia mecánica y conductividad térmica, así como la posibilidad de construirlos con una mayor densidad de celdas. Sin embargo, la adhesión del catalizador al sustrato metálico es el punto crítico en la preparación de estos dispositivos [1]. Este trabajo presenta los resultados de un estudio llevado a cabo para la deposición en una sola etapa de un catalizador Au/TiO_2 sobre acero inoxidable austenítico (AISI 304).

EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

Como paso previo a su recubrimiento con el catalizador, el acero se calcina a 900ºC durante 1 h, con el fin de generar sobre su superficie una capa de óxidos que mejore la adherencia de la capa catalítica depositada (figura 1).

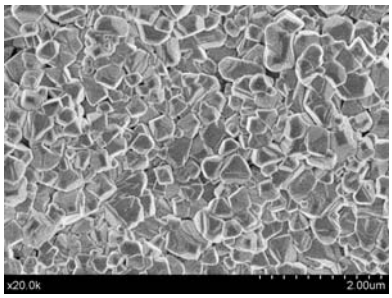


Figura 1. Acero inoxidable austenítico oxidado 1h a 900ºC.

Como precursor del óxido de titanio se emplea tetrabutóxido de titanio, TBT, (Sigma, 97%), y como precursor del oro, $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ (Alfa, 99.99%).

Se preparan mezclas de TBT y etanol en dos proporciones, 50_{TBOT}:50_{EtOH} y 33_{TBOT}:67_{EtOH} (% en volumen). Con cada una de las mezclas se recubren dos placas de acero inoxidable 304, secándose cada una de ellas de forma diferente. Una placa se seca al aire y la otra suspendida en el interior de un recipiente cerrado de 25 ml en el que se han introducido 5 ml de agua, con el fin de conseguir un mayor porcentaje de humedad y favorecer la hidrólisis. Seguidamente, se mantienen en estufa a 100ºC durante una hora. El proceso de recubrimiento y secado se repite hasta conseguir la carga de catalizador requerida, calcinándose finalmente a 300ºC durante 2 horas. Durante el secado, se produce la hidrólisis y condensación del alcóxido de titanio, obteniéndose el óxido de titanio tras la calcinación. Las placas se someten al test de adherencia, obteniéndose para todas ellas, a pesar del craqueo observado en la capa, una adherencia superior al 95%. El acero recubierto con la mezcla 50_{TBOT}:50_{EtOH} y secado al aire, antes de la calcinación, presenta el recubrimiento más homogéneo (figura 1), por lo que se seleccionan estas condiciones para la deposición del catalizador.

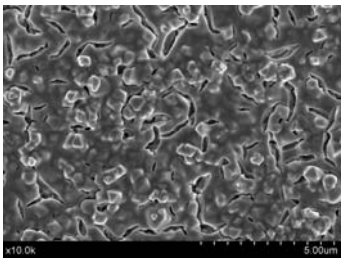


Figura 1. Imagen SEM del acero recubierto con la mezcla 50_{TBOT}:50_{EtOH}, secado al aire

Para la preparación del catalizador, se disuelve en etanol el precursor de oro (en cantidad suficiente para tener un 1% de Au respecto al peso de TiO_2) y a la disolución resultante se le añade el TBT. El recubrimiento de las placas se lleva a cabo en las condiciones seleccionadas. La figura 2 muestra imágenes SEM y el análisis por EDX de una placa con 4 deposiciones. El recubrimiento obtenido es homogéneo y presenta buena adherencia, obteniéndose una buena dispersión de nanopartículas de oro.

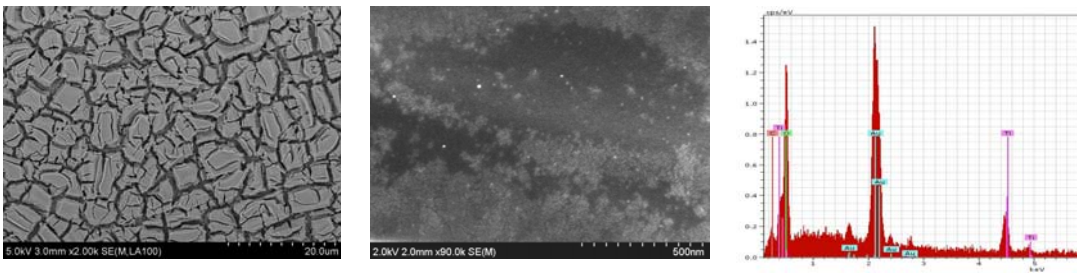


Figura 2. Imágenes SEM y análisis EDX del acero recubierto con la mezcla Au/TiO_2

CONCLUSIONES

El método propuesto resulta prometedor para la deposición de forma sencilla y en una única etapa de catalizadores Au/TiO_2 sobre dispositivos catalíticos metálicos.

BIBLIOGRAFÍA

[1] L.M. Martinez T, O. Sanz, M.I. Dominguez, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, *Chem. Eng. J.* 148 (2009) 191.

NUEVA SÍNTESIS DE LA ZEOLITA SSZ-73 PURA SÍLICE Y CON GERMANIO

M. Hernández-Rodríguez, J.A. Vidal-Moya, J.L. Jordá, G. Sastre, T. Blasco, F. Rey.

Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Avenida de los Naranjos s.n., 46022-Valencia (Spain); frey@itq.upv.es

INTRODUCCIÓN

La zeolita SSZ-73 (SAS) fue sintetizada en forma pura sílice anteriormente por el grupo de Zones en Chevron [1], empleando para ello un Agente Director de Estructura (ADE) altamente selectivo. La síntesis como fase pura resultaba muy difícil ya que existe una competencia en la cristalización entre las zeolitas RUB-13 (RTH) y SSZ-73 debido a que diferentes isómeros del mismo ADE dirigen a estas dos fases [1,2]. La obtención de SSZ-73 como fase única, está determinada por la pureza del ADE empleado, lo cual no es una tarea fácil. Aquí, se muestra un método para la preparación de SSZ-73 en su forma puramente silícea y con diferentes contenidos en Germanio. Además, se muestra la ocupación preferencial por Ge de los sitios localizados en los anillos de 8 miembros a través medidas de difracción de Rayos X y espectroscopía de sólidos MAS-NMR.

EXPERIMENTAL

La SSZ-73 fue obtenida a partir de geles de síntesis de composición química: *x* SiO_2 : *(1-x)* GeO_2 : *0.5* ADE : *0.5* HF *7* H_2O, donde, *x* varía de 1 a 0.667 (Si/Ge = ∞ - 2) y ADE es el hidróxido de tri-tertbutilmetilfosfonio. Los geles fueron calentados en autoclaves de acero inoxidable a su presión autógena a T en el rango de 175 – 150 ºC entre 24 y 72 horas con agitación continua (20 r.p.m.). Los sólidos fueron recuperados por filtración y lavado exhaustivo con agua destilada a 80 ºC, y finalmente secados a 100 ºC durante una noche. Las zeolitas obtenidas fueron caracterizadas por MAS-NMR en su forma *as-made* y también, tras un proceso de calcinación a 700 ºC en aire seco.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 1 muestra la relación Si/Ge empleada y la composición química final de las zeolitas SSZ-73. Se puede observar que los productos finales poseen prácticamente la misma relación Si/Ge que el gel inicial, variando la relación Si/Ge de ∞ a 3.5. El contenido en P en todas los materiales es cercano a 2, valor esperado para una molécula de ADE por cavidad de SSZ-73 y el mismo valor obtenido en otras SSZ-73 sintetizadas anteriormente [1]. La alta cristalinidad y pureza de las zeolitas SSZ-73 obtenidas se deduce de los correspondientes difractogramas de Rayos X mostrados en la Figura 1.

Tabla 1. Composición química de las zeolitas SSZ-73

Muestra	$(Si/Ge)_{gel}$	$(Si/Ge)_{solid}$	P (mol/U.C.)
3.5Ge-SAS	3.5	3.5	1.96
5Ge-SAS	5	4.6	1.99
10Ge-SAS	10	9.1	2.02
15Ge-SAS	15	13.2	2.01
Si-SAS	∞	∞	1.98

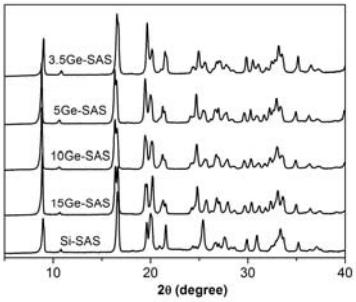


Figura 1. DRX de las zeolitas SSZ-73

La integridad del catión tetralquilfosfonio ocluido en el interior de las zeolitas preparadas fue confirmada por medidas espectroscópicas de ^{31}P y ^{13}C-MAS-NMR. Las muestras de SSZ-73 fueron sometidas a un proceso de calcinación 'in situ', y los materiales obtenidos fueron analizados por difracción de Rayos X. Los análisis de Rietveld de los correspondientes difractogramas, permiten un cálculo preciso de la ocupación por Ge de las dos posiciones cristalográficas y el cálculo de los parámetros de celda unidad de las estructuras de SSZ-73. El parámetro *c* de la celda tetragonal decrece linealmente con el contenido en Ge, mientras que el parámetro *a* se incrementa, pero no hay una proporcionalidad entre el alargamiento del parámetro *a* y el contenido en Ge de la zeolita. El Volumen de Celda Unidad calculado para las muestras de SSZ-73 no sigue ninguna dependencia clara con el contenido en Ge. De hecho, el volumen de celda unidad decrece para contenidos bajos en Ge, y seguidamente se incrementa para relaciones Si/Ge menores que 5. Ésto ha sido confirmado por los análisis de Rietveld de los difractogramas de Rayos X, indicando que a bajos contenidos en Ge solamente el sitio T1 es ocupado por Ge, mientras que a medida que el contenido en Ge sobrepasa los 3.2 átomos de Ge por celda unidad, también empiezan a ocuparse los sitios T2 por Ge como se muestra en la Figura 2. Estos resultados son consistentes con los hallados a partir de la espectroscopía 19F-MAS-NMR de las muestras de SSZ-73 con diferentes contenidos en Ge.

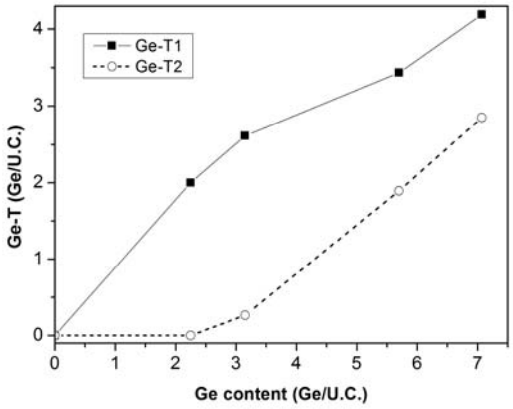


Figura 2. Ocupación cristalográfica de Ge en la estructura SSZ-73 dependiendo del contenido en Ge.

Teniendo en cuenta que los anillos de 8 miembros en la SSZ-73 están formados exclusivamente por Si correspondientes al sitio T1, puede concluirse que el germanio ocupa preferiblemente los anillos de 8 miembros en la estructura zeolítica SAS. La razón de esta ocupación preferencial está siendo estudiada todavía [3].

CONCLUSIONES

Aquí mostramos la ocupación preferencial por Ge en los sitios cristalográficos correspondientes a los sitios T1 de la zeolita SSZ-73, correspondientes a anillos de 8 miembros. Para nuestro conocimiento, éste es el primer trabajo sobre ocupación preferencial de Ge en posiciones cristalográficas distintas a los dobles anillos de 4 miembros (D4R).

BIBLIOGRAFÍA

1. D. S. Wragg et al., *Chem. Mater.* **19** (2007) 3924-3932.
2. C. Kim et al., *Micropor. Mesopor. Mater.* **116** (2008) 227–232.
3. A. Corma et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **49 (**2010) 3120 – 3145.

ESTUDIO DE MATERIALES HÍBRIDOS ORGÁNICO-INORGÁNICOS CON PUENTES TETRASULFURO

M.I. López, M.D. Esquivel, M.A. Carmona, M. Mora, J.R. Ruiz, C. Jiménez-Sanchidrián, F.J. Romero-Salguero

Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, Ctra. Nacional IV-A, km 396, 14014-Córdoba (España)
E-mail de contacto: q12lomam@uco.es

INTRODUCCIÓN

Los materiales híbridos orgánico-inorgánicos han recibido mucha atención en los últimos años debido a sus potenciales aplicaciones en catálisis, procesos de adsorción, cromatografía, microelectrónica, etc. [1]. Este tipo de materiales combina las ventajas de los sustratos inorgánicos (alta estabilidad mecánica, térmica y estructural) y de las moléculas orgánicas o macromoléculas (flexibilidad y funcionalidad) [2]. Además, el control de la composición y naturaleza de los componentes orgánicos de las paredes silíceas permite modular el carácter hidrofóbico/hidrofílico de las estructuras sintetizadas.

Sin embargo, estos materiales tienen el inconveniente de presentar una baja acidez, por lo que, para ser aplicados en catálisis, tienen que someterse a procesos que permitan modular y regular su acidez. La adición de bis[3-(trietoxisilil) propil]tetrasulfuro (BTESPTS) a las mezclas de síntesis de materiales híbridos es un método comúnmente usado para introducir grupos tetrasulfuro en las paredes de los poros, los cuales pueden ser oxidados a grupos ácidos sulfónicos. La incorporación de grupos sulfónicos en materiales híbridos conduce a catalizadores sólidos ácidos altamente efectivos. Éstos presentan las ventajas de los catalizadores homogéneos (alta actividad y selectividad), pero no tienen los problemas de separación asociados a este tipo de catalizadores. Todo esto ha permitido que los materiales híbridos con grupos sulfónicos sean utilizados con éxito en reacciones de esterificación y de condensación, entre otras.

EXPERIMENTAL

Se han sintetizado materiales híbridos con puentes tetrasulfuro en las paredes de los poros a partir de mezclas de bis[3-(trietoxisilil)propil]tetrasulfuro (BTESPTS) y 1,4-bis(trietoxisilil)benceno (BTESB) o tetraetoxisilano (TEOS) en diferentes proporciones en la mezcla inicial (100:0, 90:10, 75:25, 50:50, 25:75, 10:90 y 0:100). La síntesis se ha llevado a cabo en medio ácido usando un surfactante no iónico como agente director de la estructura. Además, se realizaron las síntesis utilizando únicamente como precursor BTESPTS siguiendo los procedimientos descritos por Asefa y col. [3], Etienne y col. [4] y Díaz y col. [5]. Este último método también se ha llevado a cabo utilizando una mezcla de BTESPTS y tetrametoxisilano (TMOS).

Una vez sintetizados, estos sólidos se han sometido a un método de oxidación con el fin de generar grupos sulfónicos a partir de los puentes tetrasulfuro. Este procedimiento, descrito por Chen y col. [6], consiste en calentar el sólido con H_2O_2 durante un determinado tiempo (3 ó 24 h), seguido por filtración y lavado primero con H_2SO_4 1,2 M y posteriormente con abundante agua. La acidez de estos sólidos se determinó mediante valoración con NaOH.

Para caracterizar los sólidos sintetizados se han empleado diferentes técnicas instrumentales, tanto estructurales como texturales. Una vez caracterizados, se han empleado como catalizadores en la reacción de esterificación de ácido acético y etanol.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX) se ha comprobado que un aumento de BTESPTS en la mezcla de síntesis provoca una pérdida de la estructura hexagonal debido a que los grupos puente de este material no son lo suficientemente rígidos. Esto también conlleva una pérdida de la mesoporosidad, lo cual se ha podido confirmar mediante porosimetría de adsorción-desorción de nitrógeno.

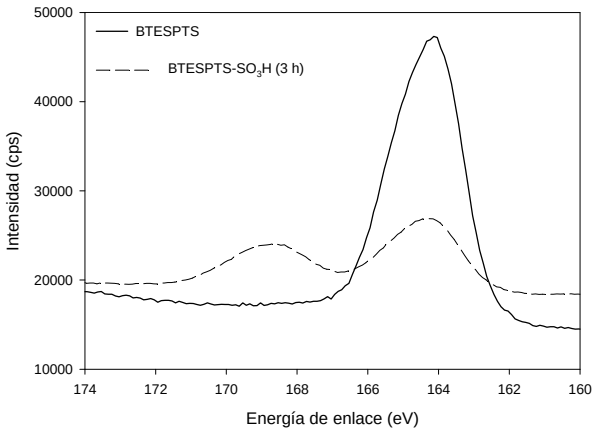


Figura 1. XPS correspondientes a los sólidos BTESPTS y BTESPTS-SO_3H (3 h).

Los análisis mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) del sólido sintetizado usando como precursor BTESPTS se muestran en la Figura 1. Como se puede observar, en el espectro correspondiente al sólido sin oxidar aparece un único pico a 164 eV, atribuido al enlace S-S. Después del tratamiento de oxidación de 3 h, en el espectro del sólido obtenido aparecen dos picos, a aproximadamente 169 y 164 eV, correspondientes a -SO_3H y S-S, respectivamente.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen las ayudas concedidas por el MEC (Proyecto MAT2010-18778), la Junta de Andalucía (grupo FQM346) y los Fondos Feder (Proyecto UNCO08-1E-006).

BIBLIOGRAFÍA

[1] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angewandte Chemie-International Edition* 45 (2006) 3216.
[2] C. Sánchez, B. Julián, P. Belleville, M. Popall, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 3559.
[3] T. Asefa, G.A. Ozin, H. Grondey, M. Kruk, M. Jaroniec, *Studies in Surface and Catalysis* 141 (2002) 1.
[4] M. Etienne, S. Sayen, B. Lebeau, A. Walcarius, *Studies in Surface and Catalysis* 141 (2002) 615.
[5] U. Díaz, T. García, A. Velty, A. Corma, *Journal of Materials Chemistry* 19 (2009) 5970.
[6] C.-C. Chen, S. Cheng, L.-Y. Jang, *Microporous and Mesoporous Materials* 109 (2008) 258.

SOPORTES COMPUESTOS PARA LA OBTENCIÓN DE CATALIZADORES EGG-SHELL

J. Badano[1], C. Betti[1], N. Carrara[1], C. Lederhos[1], C. Vera[1], F. Coloma-Pascual[2], M. Quiroga[1]

[1] *INCAPE (CONICET-UNL), Santiago del Estero 2654, S3000AOJ, Santa Fe-Argentina*
[2]*STI, Universidad de Alicante, Facultad de Ciencias, Alicante- España*
jbadano@fiq.unl.edu.ar

INTRODUCCIÓN

Los catalizadores egg-shell están compuestos de un soporte inerte, generalmente en formas de tabletas, anillos, esferas y pellets donde la fase activa se encuentra alojada sobre un pequeño espesor de la superficie externa. Éstos son ampliamente utilizados en los procesos industriales donde las limitaciones de transferencia de masa intraparticula y calor poseen efecto negativo sobre la actividad, selectividad y vida útil del catalizador.

La accesibilidad uniforme de los reactivos a los sitios activos posee gran importancia en los procesos catalíticos industriales para la obtención de alta actividad y selectividad. Ejemplos de interés industrial son las reacciones consecutivas $A \rightarrow B \rightarrow C$ donde la formación del producto C puede ser eliminada o minimizada utilizando catalizadores en donde la fase activa se encuentra en una fina capa de la superficie [1].

La obtención de los catalizadores egg-shell no es un proceso sencillo, muchas variables deben ser tenidas en cuenta: viscosidad, pH de la solución, temperatura, etc.[2]

En este trabajo se presenta la preparación de un material compuesto apto para ser utilizado como soporte en la preparación de catalizadores egg-shell. El material compuesto esta constituido por una matriz polimérica y por partículas inorgánicas de Al_2O_3, en polvo. La reacción de hidrogenación selectiva de 1- Heptino a 1-Hepteno fue utilizada como reacción test para la evaluación de los diferentes catalizadores.

EXPERIMENTAL

En la preparación del soporte compuesto (UTAl) se utilizó una relación molar 1:1 de monómeros dimetacrilato de diuretano: dimetacrilato de trietilenglicol con un porcentaje molar de 4,4% de iniciador de polimerización peróxido de benzoílo. La carga inorgánica (Al_2O_3, partículas < 0,074 mm) fue 44,8% m/m monómero/ alúmina, la mezcla se extrudó en cilindros y se polimerizó durante 1 h a 120 °C. Más detalles de la preparación se pueden observar en los trabajos de Badano et al. [2,3]. En la preparación de los catalizadores se utilizó el método de impregnación por humedad incipiente, empleándose una solución ácida de $PdCl_2$, para obtener Pd/UTAl. Como comparación se prepararon catalizadores con soportes comerciales en pellets γAl_2O_3 (Ketjen CK300) y carbón CNR (Norit) denominados Pd/Al y Pd/CNR, respectivamente. Previo a su utilización los catalizadores fueron reducidos en H_2 durante 1 h a 200°C.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1.a se puede observar en la imagen obtenida por microscopía de un corte transversal del catalizador Pd/UTAl, la estructura egg-shell de éste catalizador, en donde el metal se encuentra depositado sobre una delgada capa de la superficie externa del soporte. En la Figura 1.b se observa en la imagen obtenida por SEM, sobre la superficie externa la región de Pd y hacia el interior la estructura del material compuesto conformada por el polímero y las partículas de Al_2O_3.

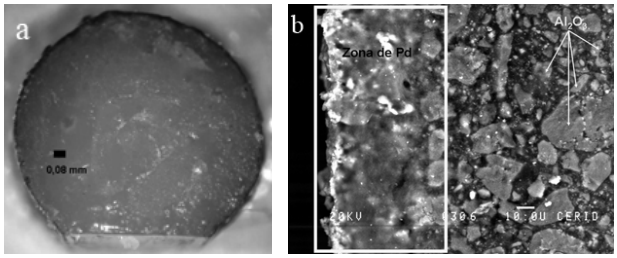


Figura 1. Imágenes corte transversal cat. Pd/UTAl: a)Microscopía b) SEM (Back Scat.)

Los estudios de penetración del metal en el soporte fueron realizados utilizando la tecnica EPMA. se obtuvo para el catalizador Pd/UTAl una penetración inferior a 75 μm mientras que en los catalizadores Pd/Al y Pd/CNR fue superior a los 120 μm.

En la Figura 2 se presentan los resultados obtenidos de conversión y selectividad en función del tiempo. Se puede observar que el catalizador elaborado con el nuevo soporte es más activo y altamente selectivo hacia la obtención de 1-Hepteno, la aparición del producto total de hidrogenación toma importancia al momento del agotamiento total del alquino, comportamiento conocido para este tipo de sistemas.

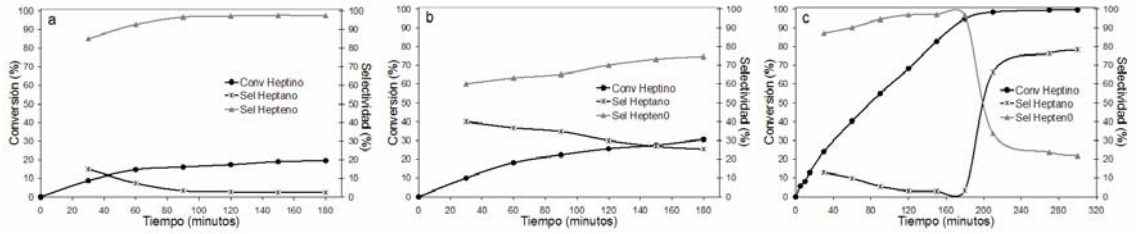


Figura 2. Conversión de 1-Heptino y Selectividad en función del tiempo. Condiciones de operación: T=30 ºC; W_{cat}=0,75 g;P_{H2}=55 kPa; $Vol_{1\text{-}Heptino}$=3,75 ml M; $Vol_{Solvente(Tolueno)}$= 71,25 ml: a)Pd/Al; b)Pd/CNR; c) Pd/UTAl.

La mayor actividad y selectividad se podrían explicar por el menor espesor de la fase activa obtenida a partir de los nuevos materiales para la obtención de catalizadores egg-shell. El mínimo espesor de la fase activa se logra por combinación de propiedades hidrofóbica (polímero) e hiodrofílica (alumina), otra ventaja que presentan los nuevos materiales es su mayor resistencia mecánica frente a otros soportes comerciales [2,3].

BIBLIOGRAFÍA

[1] Y.Q. Zhuang, M. Claeys, E. van Steen, Appl. Catal. A: General 301 (2006) 138.
[2] J.M. Badano, C. Betti. Rintoul, J. Vich-Berlanga, E. Cagnola, G. Torres, C. Vera, J. Yori, M. Quiroga, Appl. Catal. A: General 390 (2010) 166.
[3] Patente en trámite (INPI): P-090103151; J. Badano, C. Lederhos, M. Quiroga, et.al., Título: "Soporte de catalizador y catalizador de los del tipo cáscara de huevo elaborado con dicho soporte y sus procesos de producción". 2009.

CESIO INTERCAMBIADO EN MORDENITAS USADAS COMO TRAMPA DE HIDROCARBUROS.

R.M. Serra, E.E. Miró, A.V. Boix

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), Universidad Nacional del Litoral, FIQ, Santiago del Estero 2829, 3000 Santa Fe, Argentina.
rserra@fiq.unl.edu.ar

INTRODUCCIÓN

La problemática de la eliminación simultanea de NOx, CO y de los hidrocarburos emitidos a la atmósfera está resulta con el empleo de los conocidos catalizadores de tres vías. Sin embargo, en los vehículos estándares se requiere 1-2 min. en llegar la temperatura, (175ºC) donde los convertidores catalíticos tienen un óptimo funcionamiento. En este período de tiempo, una gran proporción de los contaminantes son emitidos sin ser tratados, entre ellos el 80 % de los hidrocarburos que no fueron quemados en el proceso de combustión. Una posible solución a esta problemática es entrampar estos contaminantes a baja temperatura, y luego eliminarlos a la temperatura de operación del convertidor. El uso de zeolitas en distintos procesos de adsorción por tener una estructura de poros bien definida, tienen cationes fácilmente intercambiables y una alta estabilidad térmica, las convierte en candidatas para ser usadas como trampas de hidrocarburos. En este trabajo, mordenita comercial modificada con diferentes porcentajes de cesio fue estudiada para el uso como trampa de hidrocarburos. La capacidad de adsorción y desorción del hidrocarburo fue investigada. También se estudió la influencia del agregado de cesio sobre las propiedades de adsorción. Mediante FTIR se caracterizó la adsorción de tolueno observando la estabilidad térmica del mismo. Debido a que no solo la capacidad de adsorción del material es importante, sino que la difusión del hidrocarburo por los cristales juega un papel importante, fueron determinados los coeficientes de difusión usando un método cromatográfico combinado con el análisis de los momentos.

EXPERIMENTAL

Los sólidos usados en este trabajo fueron preparados por intercambio iónico. La zeolita comercial utilizada fue NaMOR (Zeolyst CBV10A, Si/Al=6,5). Cs_xNaMOR fue preparada con soluciones de acetato de cesio de concetraciones conocidas. Luego de la preparación, filtrado y secado, las muestras fueron calcinadas en flujo de aire durante 8 h. a 500ºC. El contenido metálico fue determinado por absorción atómica. Las propiedades texturales de los materiales fueron medidas mediante la adsorción de N_2 a -196ºC. Las curvas de ruptura, usadas para determinar la capacidad de adsorción de tolueno fueron determinadas a diferentes temperaturas y diferentes concentraciones de tolueno en fase gas. Los perfiles de desorción de tolueno y el análisis por FTIR de tolueno adsorbido se usaron para determinar la interacción del hidrocarburo con el material. Por último, experimentos de pulsos cromatográficos combinados con el método de los momentos se usaron para determinar las constantes de adsorción y difusión.

Discusión y resultados

La Figura 1 compara las curvas de ruptura correspondientes a la adsorción de tolueno a 100ºC sobre las muestras Cs_xNaMOR intercambiadas con 2, 7 y 19 % en peso de cesio.

La muestra con menor contenido de cesio tiene mayor tiempo en llegar a la saturación, lo cual es beneficioso porque tiene mayor capacidad de adsorción. La cantidad de tolueno adsorbido disminuyo cuando se agregó 7 y 19 % de cesio en NaMOR. Esto comportamiento está relacionado con un menor volumen de poros disponible para la adsorción debido a impedimentos estéricos.

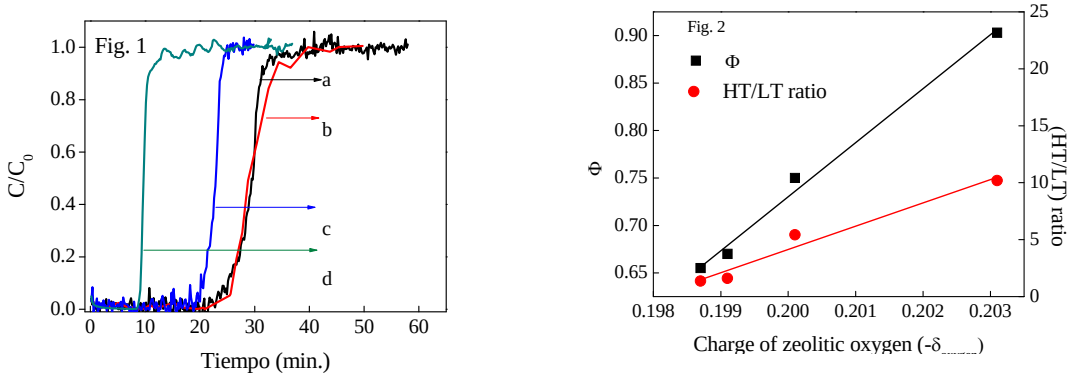


Fig.1: Curvas de quiebre correspondientes a la adsorción de tolueno a 100ºC en NaMOR con (a) 0, (b) 2, (c) 7 and (d) 19 wt %.
Fig.2: Relación entre la capacidad de retención (=Fracción de tol desorbido a T>100ºC/Tolueno adsorbido a 100ºC) y (HT/LT) en función de la carga del oxígeno zeolítico ($-\delta_{oxygen}$).

Por otro lado, si comparamos la cantidad de tolueno retenido en las muestras intercambiadas con cesio con la cantidad de tolueno en las muestras sin cesio, podemos ver que el agregado de cesio incrementa la relación entre el tolueno liberado a mayor temperatura (HT) sobre el tolueno liberado a menor temperatura (LT). También aumenta el coeficiento (Figura 2). Esto está en concordancia con el incremento de la carga del oxígeno zeolítico; con lo cual aumenta la interacción de este con los enlaces C-H del anillo aromático. Por otro lado, mediante FTIR hemos observado que el agregado de cesio aumenta la estabilidad del tolueno adsorbido a temperaturas cercanas a los 400ºC; este comportamiento se observa tanto en la frecuencia correspondiente a los estiramientos C=C (1498 cm^{-1}), como así también en las frecuencias correspondientes a los estiramientos C-H (frecuencias cercanas a los 3000 cm^{-1}) del anillo aromático. Por último, mediante el cálculo de los coeficientes de difusión, se observó que el agregado de 2 % de cesio no genera un cambio significativo en la movilidad de la molécula de tolueno por los cristales de la zeolita. En cambio, cuando se agrega 7 y 19 % de cesio los coeficientes de difusión aumentan con el contenido metálico. Este efecto podría deberse al aumento de partículas de óxidos de cesio en la superficie de material adsorbente que impiden el paso de las moléculas de tolueno por los cristales de la zeolita.

Conclusiones

El agregado de cesio en NaMOR resulta en importantes combios en las propiedades de adsorción e interacción debido a un cambio considerable en la carga negativa del oxígeno zeolítico, que repercute en un cambio en la basicidad del material.

SÍNTESIS Y APLICACIÓN CATALÍTICA DE Rh/SOPORTADO EN ARCILLAS MODIFICADAS

C. Blanco[a], B. Ortiz[a,] M.J. Montero[b,], R. Sanz[a], C. Pesquera[a], F. González[a], A. Perdigón[a]

[a]Grupo de Química Inorgánica. Universidad de Cantabria. 39005-Santander
[b]SCTI-SERCAMAT. Universidad de Cantabria. 39005-Santander.
carmen.blanco@unican.es

INTRODUCCIÓN

En este trabajo, se presenta una familia de catalizadores de Rh soportado en dos arcillas laminares diferentes: una dioctaédrica, suministrado por Universidad de Missouri, (denominada Wy) cuya capacidad de intercambio es 106 mequiv/100g de arcilla, y la otra trioctaédrica, silicato sintético (fluorohectorita), SOMASIF ME100 (denominada S) suministrada por Co-Op Ltd Japón con una capacidad de intercambio catiónica de 120 meq/100g. Las dos arcillas han sido modificadas mediante la incorporación de pilares de aluminio (S-Al y Wy-Al). Además, los soportes han sido sometidos a un proceso ultrasónico durante 30 minutos, las muestras serán denominadas: S-US y Wy-US para estudiar el efecto posible de este tratamiento.

Es bien conocida la gran dependencia que existe entre las propiedades de superficie del soporte y el método y condiciones en la preparación de un catalizador, en la incorporación de la fase activa catalítica y la dispersión metálica y también en el comportamiento catalítico de algunos catalizadores heterogéneos [1-3].

Por tanto, **el objetivo** de este trabajo es sintetizar (utilizando un complejo organometálico como precursor de metal), caracterizar y estudiar el comportamiento catalítico, en la hidrogenación de acetona, (en fase gas y condiciones suaves de temperatura y presión), de catalizadores de Rh (1%), soportados en diferentes arcillas sintetizadas en el laboratorio. Se ha analizado el efecto del tratamiento ultrasónico de los soportes, previamente a la incorporación de la fase activa, y las propiedades ácidas del soporte así como, las diferentes variables de trabajo (temperatura de reducción del Rh y de la reacción) en la selectividad/actividad en la hidrogenación de acetona.

EXPERIMENTAL

Para alcanzar el objetivo de este trabajo, los soportes y catalizadores se caracterizaron mediante diferentes técnicas químico-físicas: XRF, XRD, SEM, IRTF, adsorción-desorción de nitrógeno adsorción-desorción de amoníaco, análisis térmico, espectroscopía UV-Visible y quimisorción de O_2-H_2.

Con el fin de estudiar la influencia de la temperatura de reducción en la dispersión metálica, todos los sistemas de Rh/soportado se redujeron *in situ* con hidrógeno a diferentes temperaturas (200-500ºC). La incorporación de la fase metálica (1% Rh) en los soportes se llevó a cabo, por adsorción de un organometálico de Rh, en disolución cetónica a temperatura ambiente. El comportamiento catalítico se ha estudiado en la transformación de acetona en fase gas y presión atmosférica, a temperaturas entre 60 y 100ºC y 80-200ºC. Los productos fueron analizados mediante CG.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Soportes: Los resultados de los parámetros texturales de los soportes S, Wy, S-Al y Wy-Al muestran que el soporte S-Al presenta una mayor superficie específica (424 m^2/g) y presencia de microporos (0.160cc/g) que el soporte S (5 m^2/g y ausencia de microporos). Respecto a la muestra Wy, la superficie específica es 33 m^2/g y no posee microporos, mientras que la muestra Wy-Al posee una superficie específica más alta, 255 m^2/g, y presencia de microporos (0.080 cc/g). Sin embargo, cuando los dos soportes fueron sometidos a un tratamiento con ultrasonidos, no se detectó ningún cambio en las propiedades texturales.

Catalizadores: Cuando los soportes fueron tratados con ultrasonidos antes de la incorporación de la fase metálica (S-US y Wy-US), el tiempo de contacto de estos soportes con el complejo organometálico fue mucho más bajo (de cinco días a una hora) [3] y también, el precursor obtenido logró un porcentaje de Rh incorporado cercano al 100%. El porcentaje de Rh incorporado en la muestra S-Al (83%) es menor que en los soportes de partida o los tratados con ultrasonidos, a pesar de que esta muestra posee una mayor superficie específica. Esto puede ser debido a que la capacidad catiónica de cambio de esta muestra es más pequeña por el proceso de incorporación de los pilares de Al. La dispersión de los catalizadores de Rh/soportado disminuye cuando la temperatura de reducción aumenta. El catalizador Rh/Wy posee la dispersión más alta (35.4%) y un tamaño de partícula de 3.1 nm de diámetro.

Comportamiento catalítico*:* Todos los catalizadores preparados han resultado activos en la hidrogenación de acetona en fase gas y presión atmosférica siendo el producto mayoritario 2-propanol [2]. Los catalizadores soportados en las arcillas con pilares han resultado catalizadores bifuncionales, siendo los productos de reacción: 2-propanol y metil isobutil cetona (MIC). El catalizador con soporte S-Al, debido a las propiedades ácidas de la superficie generadas por el proceso de síntesis, resultó ser el catalizador más selectivo en la transformación de acetona hacia MIC, para temperaturas entre 80 y 110ºC y cuando la fase activa fue reducida a 300ºC.

CONCLUSIONES

Los materiales de arcillas laminares como esmectitas naturales, sintéticas y modificadas han resultado adecuados como soportes de catalizadores de Rh.

Los catalizadores con tratamiento ultrasónico incorporan un porcentaje de Rh cercano al 100% con un tiempo de contacto mucho menor con la fase activa de Rh que, cuando no se aplica ultrasonidos. Todos los catalizadores preparados han resultado activos en la hidrogenación de acetona en fase gas y presión atmosférica (condiciones suaves). Únicamente los catalizadores soportados en arcillas con pilares han resultado selectivos hacia metil isobutil cetona.

AGRADECIMIENTOS: MICINN: MAT2010-18862.

REFERENCIAS

[1] A. B. Melo, G. F. Santori, J. Sambert, G. J. Siri, M. L. Casella, O.A. Ferreti, *Catal. Comm.* 7 (2006) 204.
[2] C. Blanco, R. Ruiz, C. Pesquera, F. González, *Appl. Organometal. Chem.* 16 (2002) 84.
[3] C. Blanco, V.Krstic, C. Pesquera, A. Perdigón, F. González, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 174B (2008) 1343.

SÍNTESIS DE ZEOLITA RUB-13 (RTH) USANDO AGENTES DIRECTORES DE ESTRUCTURA CON FOSFORO

R. Simancas, M.Hernández-Rodríguez, J. A. Vidal-Moya, M. T. Navarro, A. Cantín, D. Dari, N. Velamazán, J. L. Jordá, T. Blasco, F. Rey

Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Avda. De los Naranjos s/n, 46022-Valencia, España
tblasco@itq.upv.es

INTRODUCCIÓN

La zeolita RUB-13 (código IZA RTH) está formada por un sistema bidimensional de canales con anillo ocho miembros de apertura (4.1x3.8A) [1]. Se han sintetizado materiales pura sílice y con relaciones Si/Al comprendidas entre 10-25, mediante el empleo de agentes directores de estructura (ADE) que contienen fosforo (figura 1) en lugar de las clásicas sales de amonio cuaternarias.

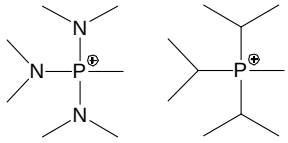


Figura 1. ADE empleados.

En este trabajo se presentan los resultados de síntesis y caracterización de las zeolitas originales y calcinadas mediante el uso de distintas técnicas, especialmente la Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de sólidos.

EXPERIMENTAL

Se prepararon geles de síntesis de composición general: 0.5 SDA^+OH^- : (1-x) SiO_2 : x Al_2O_3 : 7 H_2O, tanto en medio flururo como alcalino, usando los agentes directores de estructura con fosforo que se muestran en la figura 1. Una porción de muestra se calcinó a 1023K durante 5h. Por este método se obtuvieron zeolitas con relación Si/Al de 25, 18 y 13 a partir de geles cuya relación Si/Al era de 35, 25 y 15.

Los espectros de RMN de ^{13}C, ^{19}F, ^{27}Al, ^{29}Si y ^{31}P se registraron en un equipo Bruker AV400. Las muestras se giraron al ángulo mágico a velocidades entre 5 y 25 kHz, dependiendo del núcleo estudiado.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los diagramas de difracción de rayos X de las muestras originales son característicos de la zeolita RUB-13 de alta cristalinidad, manteniéndose la estructura tras la calcinación.

La carga positiva del ADE utilizado en este trabajo que se incorpora a la zeolita se compensa con iones F^- o defectos estructurales, dependiendo del medio empleado en la síntesis. La sustitución de Si por Al en posiciones de red de la zeolita introduce carga negativa que se compensa con el catión orgánico.

La figura 2 compara los espectros de RMN de ^{29}Si, ^{27}Al y ^{31}P de la zeolita RUB-13 con relación Si/Al=18 original y calcinada. El espectro de RMN de ^{29}Si de la muestra de RUB-13 original presenta señales a -113.7 ppm correspondiente a entornos del tipo $Si(OSi)_4$ y a -106.9 ppm originado por la superposición de entornos $Si(OSi)_4$ y $Si(OSi)_{4-n}(OAl)_n$. El espectro de ^{27}Al presenta una única señal a 53.7 ppm indicando que todo el Al está ocupando posiciones de red. Tras la calcinación se observan nuevas señales a -13 y 32 ppm, correspondientes a especies octaédricas de Al y especies aluminofosfato respectivamente, indicando la generación de especies fuera de red. El espectro de ^{31}P de la muestra original presenta una señal a 43.5 ppm correspondiente al catión fosfonio empleado como ADE. La calcinación genera especies fosfato aisladas así como con diferente grado de condensación además de especies aluminofosfato (señales entre -10 y -40 ppm)

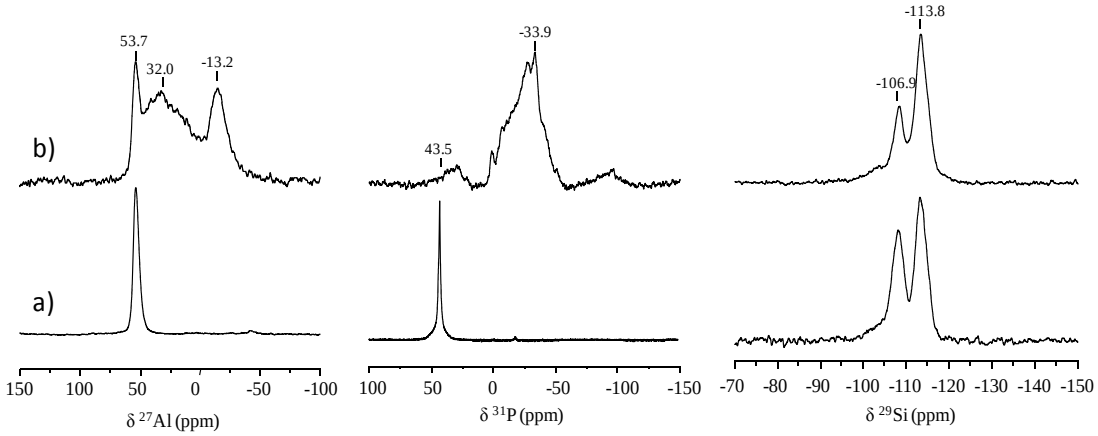


Figura 2. Espectros de RMN de sólidos de ^{27}Al, ^{31}P y ^{29}Si de zeolita RUB-13 de relación Si/Al=18 a) original, b) calcinada.

CONCLUSIONES

Mediante el empleo de ADE con fosforo, se ha sintetizado zeolita RUB-13, en medio fluoruro y alcalino, con distintas relaciones Si/Al (∞-13). En las zeolitas originales el Al ocupa posiciones de red siendo su carga negativa compensada por el ADE. Tras la calcinación el fósforo del ADE se transforma a especies fosfato que interacción con el Al generando especies fuera de red.

AGRADECIEMIENTOS

Los autores agradecen la financiación al Gobierno Español (proyectos MAT2009-14528-C02-01 y PLE2009-0054) R.S., M.H.R. y N.V. agradecen a la UPV, MICINN y CSIC la concesión de una beca predoctoral, respectivamente.

BIBLIOGRAFÍA

[1] Vortmann, S. et. al. *Microporous Materials*, **4** (1995), 111 - 121.
[2] Lee, G.S. *J. Solid State Chem*., **167** (2002) 289 – 298.

PREPARACIÓN DE CATALIZADORES DE Co/MCM41 CON CO_2 SUPERCRÍTICO

E. Alonso[1], A. Sastre[1], S. Aspromonte[2], E. Miró[2], A. Boix[2], M.J. Cocero[1]

[1] *Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente – Escuela de Ingenierías Industriales, Universidad de Valladolid, España.*
[2] *Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica – INCAPE (FIQ-UNL-CONICET) – Santa Fe, Argentina.*
ealonso@iq.uva.es

INTRODUCCIÓN

El CO_2 supercrítico (CO_2-sc) se ha utilizado recientemente en la literatura como medio de reacción para llevar a cabo la deposición de nanopartículas y nanopelículas metálicas sobre soportes de diferente naturaleza [1,2]. Las interesantes propiedades físicas del CO_2 supercrítico (propiedades de solvatación similares a los líquidos y de transporte comparables a las de los gases), y principalmente, su modificación con pequeños cambios en P y/o T, permiten el control del tamaño, la morfología y la porosidad de los nanomateriales. Además, la eliminación del disolvente se realiza mediante descompresión controlada, sin dejar ningún resto en el catalizador preparado. Se reducen los tiempos de preparación, y se lleva a cabo todo en un único recipiente (one-pot process). En este trabajo se ha utilizado el CO_2-sc para llevar a cabo la deposición reactiva de nanopartículas de Co^{+2} sobre soportes mesoporosos del tipo MCM, en concreto MCM41 y Al-MCM41.

EXPERIMENTAL

Materias primas. Se sintetizaron materiales mesoporosos MCM-41 y Al-MCM-41 en forma esférica según Szègedi y col. [3]. Como precursor de cobalto se utilizó Bis-(ciclopentadienil) de cobalto (II) ($CoCp_2$) de Sigma Aldrich, y el disolvente utilizado ha sido CO_2 (99,99%) de Carburos Metálicos.

Descripción del proceso. El reactor utilizado tiene un volumen de 100 mL, y en su interior se sitúan inicialmente cantidades conocidas de soporte y precursor. El reactor se presuriza con CO_2 y se calienta hasta 70 ºC y 110 bar durante 3 horas. Tras este tiempo, la temperatura se eleva a 200 ºC para llevar a cabo la descomposición térmica del $CoCp_2$. Estas condiciones se mantienen durante 3 horas y posteriormente el sistema se enfría y descomprime de forma controlada. Se han obtenido de esta forma catalizadores con diferente contenidos de Co, Co(x)MCM41 y Co(x)Al-MCM41, donde x representa el contenido en peso de Co.

Caracterización. Se han determinado las isotermas de adsorción-desorción con N_2 de los materiales. La distribución del Co en el soporte, así como su tamaño se han determinado por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y de Barrido (SEM) combinada con EDX. El contenido de Co de las muestras se ha determinado por ICP.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El contenido en Co de las muestras preparadas y determinado por ICP ha sido del 1 y 5% en peso. En la Figura 1 se recogen imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (a) del soporte MCM41 calcinado y (b) de una de las muestras sintetizadas de Co(5)MCM41.

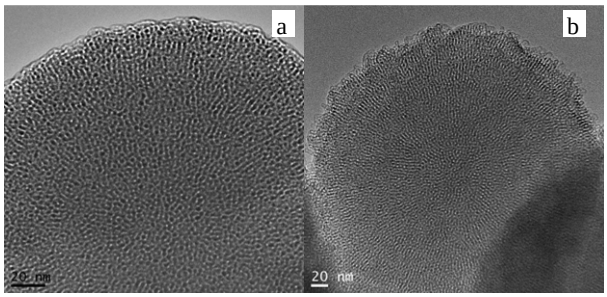


Figura 1. Imágenes TEM del material: (a) MCM41, 100000X; (b) Co(5)MCM41, 50000X.

Se aprecia un buen grado de ordenamiento de los poros tanto en el soporte original como en el material nanocompuesto final con un 5% de Co. El tamaño de los poros oscila entre 2 y 8 nm, habiéndose determinado un radio medio de poro de 35,6 Å por adsorción con N_2 con una distribución estrecha de tamaño de poro. La Figura 1 (b) pone de manifiesto que la inserción de Co tiene lugar en el interior de los poros sin el colapso de los mismos. El proceso de síntesis utilizado ha permitido una distribución muy homógenea del Co en el soporte tanto en el interior de los poros como en la superficie tal y como se observa en la Figura 2. Cuando la cantidad de Co es del 5% la partículas poseen un diámetro entre 10 y 15 nm, mientras que, en el interior el tamaño es probablemente inferior a los 5 nm.

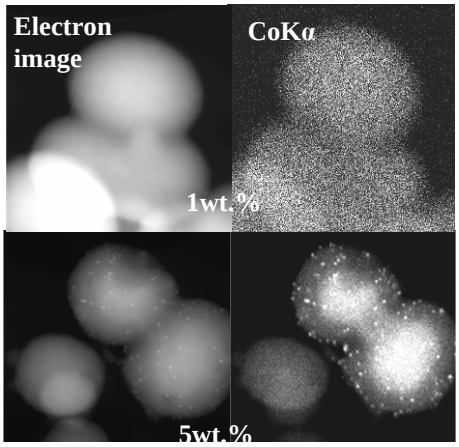


Figura 2. Mapeado de Co en muestras Co(x)MCM41 por SEM/EDX

BIBLIOGRAFÍA

[1] C. Erkey, *J. Supercritical Fluids, 47* (2009) 517.
[2] E. T. Hunde, J.J. Watkins, *Chem. Mater.16* ,(2004) 498.
[3] Á. Szègedi, Z. Kónya, D. Méhn, E. Solymár, G. Pál-Borbély, Z.E. Horváth, L.P. Biró and I. Kiricsi, *Appl. Catal. A: General, 272* (2004) 257.

ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE CATALIZADORES DE Pt SOPORTADOS SOBRE XEROGELES DE CARBONO SINTETIZADOS BAJO DISTINTAS CONDICIONES DE SÍNTESIS

C. Alegre, M.E. Gálvez, E. Baquedano, R. Moliner, M.J. Lázaro

Instituto de Carboquímica – CSIC, C/.Miguel Luesma Castán, 4. 50.018 Zaragoza
cinthia@icb.csic.es

INTRODUCCIÓN

Tradicionalmente, los negros de humo se han empleado como soporte del catalizador empleado en la fabricación de electrodos en pilas de combustible. Una opción de cara a la mejora del rendimiento y prestaciones de estos sistemas, es la utilización de soportes carbonosos de características avanzadas, como por ejemplo los xerogeles de carbono [1-3]. Los xerogeles de carbono permiten el ajuste de sus propiedades químicas y texturales durante el método de preparación [4]. La porosidad, distribución de tamaños de poro y química superficial del material carbonoso empleado como soporte, juegan un papel importante a la hora de alojar la fase catalíticamente activa y, por lo tanto, en el buen comportamiento del electrocatalizador [5]. En el presente trabajo se sintetizaron xerogeles de carbono empleando distintas relaciones molares de reactivos. Posteriormente se depositaron partículas de Pt sobre los mismos por distintos métodos de deposición, con el fin de determinar cómo influye tanto el método de síntesis como las propiedades del soporte en la actividad electrocatalítica del catalizador.

EXPERIMENTAL

Se sintetizaron geles orgánicos de resorcinol (o pirogalol) y formaldehído por el método sol-gel [6]. En la tabla 1, se muestran las distintas proporciones de reactivos empleadas en la síntesis de dichos geles, donde P/C corresponde a la relación molar precursor/catalizador. En todos los casos se empleó una relación molar precursor/formaldehído igual a 0,5, y agua como disolvente.

Tabla 1: Condiciones de síntesis de los materiales carbonosos sintetizados

Muestra	P/C	Precursor	Catalizador
A	50	Resorcinol	Na_2CO_3
B	800	Resorcinol	Na_2CO_3
C	1/3	Pirogalol	H_2SO_4

Una vez sintetizados los geles orgánicos se carbonizaron en atmósfera inerte a 800 ºC durante 3 horas. Para la síntesis de los catalizadores se empleó un método tradicional de impregnación del soporte con el precursor metálico, y posterior reducción usando dos agentes reductores distintos (ácido fórmico – método FAM; y borohidruro de sodio –

método SBM), y un método de microemulsiones (método ME), que consiste en sintetizar por separado las nanopartículas de Pt, las cuales se añaden posteriormente al soporte carbonoso.

RESULTADOS

Las propiedades texturales de los soportes carbonosos obtenidos, analizadas por fisisorción de N_2 se muestran en la Tabla 1. Se observa que un aumento moderado en la relación resorcinol/catalizador (muestra B) provoca una ligera disminución del área superficial específica total. Si bien al mismo tiempo tiene lugar un aumento tanto del volumen como del tamaño medio de poro [1], lo que puede beneficiar la aplicación de este material como soporte de electrocatalizadores para pilas de combustible ya que favorece no sólo una buena deposición del metal, sino también el acceso de los reactivos a la fase activa [5]. La utilización de un catalizador ácido, así como la sustitución del precursor resorcinol por pirogalol produjo una gelificación muy rápida (segundos) y un xerogel de una consistencia más dura, con estructura porosa mucho menos desarrollada.

Tabla 2: Propiedades texturales de los soportes sintetizados

Xerogel	Área total (m^2/g)	V_{poro} (cm^3/g)	Tamaño medio poro (nm)
A	534	1.07	12
B	528	1.79	23
C	112	0.09	2

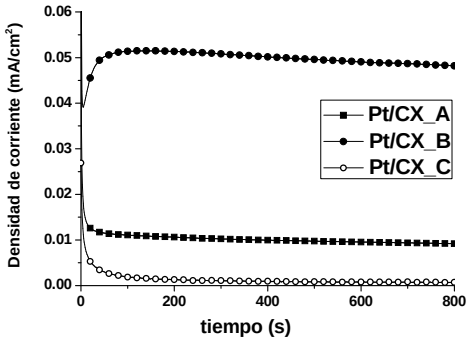


Figura 1: Oxidación de metanol a 600 mV para los catalizadores Pt/CX por el método ME

La actividad catalítica de los catalizadores sintetizados se estudió mediante cronoamperometría en la oxidación de metanol, como se muestra en la figura para caso de los catalizadores sintetizados por el método ME. Claramente se aprecia cómo el catalizador soportado sobre el xerogel B (cuya estructura porosa era la más desarrollada) presenta el mejor comportamiento catalítico, muy por encima del resto de catalizadores ensayados, Pt/CX_A (con propiedades texturales intermedias) y Pt/CX_C (con una pobre estructura porosa).

BIBLIOGRAFÍA

[1] Dicks AL. J. Power Sources 2006; 156: 128–141.
[2] Job N, Lambert S, Chatenet M, Maillard F, Gommes CJ, Maillard F, Berthon-Fabry S, Regalbuto J.R, Pirard JP. Catalysis Today 2010; 150: 119-127.
[3] Figueiredo JL, Pereira MFR, Serp P, Kalck P, Samant PV, Fernandes JB. Carbon 2006; 44: 2516–2522.
[4] Job N, Pirard R, Marien J, Pirard JP. Carbon 2004 ; 42 : 619–628
[5] Pekala RW. J Mater Sci 1989; 24: 3221-3227.

SÍNTESIS DE UN MATERIAL MESOPOROSO EN PRESENCIA DE CAFEÍNA

N. Liédana, C. Rubio, S. Andrés, E. Pérez, C. Téllez, J. Coronas

Dpto. de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Instituto de Nanociencia de Aragón. Universidad de Zaragoza, 50018 Zaragoza.
nliedana@unizar.es

INTRODUCCIÓN

Sólidos mesoporosos ordenados y desordenados de naturaleza silícea son materiales interesantes con propiedades de adsorción, catálisis e intercambio iónico que los hacen útiles en muchas aplicaciones industriales (encapsulación, liberación controlada de fármacos, membranas, sensores, textiles, etc.) [1].

La interacción de estos materiales porosos con moléculas o iones huésped garantiza tanto la estabilidad térmica como química de estas últimas, gracias a la protección ofrecida por el material poroso. Asimismo ofrecen la posibilidad de la liberación dosificada de la molécula huésped.

La síntesis de materiales mesoporosos desordenados de naturaleza silícea habitualmente está basada en el proceso sol-gel, y se lleva a cabo por la adición de un compuesto orgánico a la disolución precursora de la síntesis del material, realizando la encapsulación y la síntesis del material en un único paso [2].

En este trabajo la molécula seleccionada es la cafeína por sus aplicaciones médicas y nutricionales. Su presencia en el gel de síntesis da lugar a la obtención de un material mesoporoso de alto valor añadido, que será útil como aditivo en productos de la industria cosmética y médica principalmente.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La encapsulación de cafeína se lleva a cabo por adición de la misma durante el proceso de formación de la sílice mesoporosa. El mecanismo de retención de la molécula orgánica en la red de sílice consiste en la formación de puentes de hidrógeno entre los átomos electronegativos del aditivo y los grupos silanol de la sílice, quedando finalmente, la cafeína embebida en la matriz silícea [3] (figura 1).

Dos estrategias de síntesis se han desarrollado: a) disminuyendo el pH para favorecer las etapas de hidrólisis y condensación de la sílice con cafeína; b) manteniendo el pH en los valores dados por la mezcla de los precursores de sílice y la cafeína. Ambas muestras se han denominado CAF1 y CAF2 respectivamente. La composición molar utilizada ha sido TEOS : CAFEÍNA : H_2O : 3,4 : 1 : 556, dónde el TEOS (tetraetilortosilicato) es la fuente de sílice, qué se añade a una disolución acuosa de cafeína que se mantiene con agitación durante 24 horas. Posteriormente se lleva a cabo la reacción sin agitación a 90 ºC durante 48 horas, y el producto obtenido se filtra y lava con 1 litro de agua desionizada y después se seca a 70 ºC durante una noche.

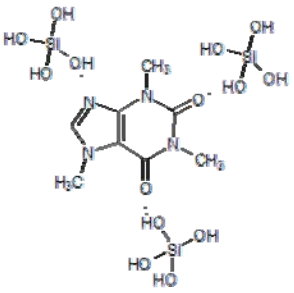


Figura 1. Formación de puentes de hidrógeno entre la molécula de cafeína y las especies silanol.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El sólido obtenido se ha caracterizado con el fin de conocer su naturaleza porosa, la presencia cualitativa y cuantitativa del aditivo encapsulado en su interior. Con un análisis termogravimétrico se cuantifica la cafeína presente en el material, y la temperatura de pérdida de la misma (figura 2). Mientras que para el patrón de cafeína la temperatura a la que se ha perdido la mitad es de 270 ºC, para la muestras CAF1 y CAF2 los valores son de 355 y 380 ºC respectivamente. Por lo que se podría hablar de un aumento de la estabilidad térmica de la cafeína al ser encapsulada. Para verificar la presencia de cafeína se realiza un análisis de infrarrojos, donde las bandas más representativas de la sílice, en torno a 1000 cm^{-1}, y las bandas pertenecientes a la cafeína (1700 cm^{-1}) se encuentran presentes (figura 3).

La calcinación del material revela, gracias a la caracterización por adsorción de N_2 y de XRD, la existencia de un material mesoporoso no ordenado. En la tabla 1 se observa el valor elevado de superficie específica (909±2 m^2/g) para la muestra CAF1, mayor que el obtenido para la muestra CAF2, lo que se encuentra directamente relacionado con los porcentajes de pérdidas de masa obtenidos para ambas muestras. Además los tamaños de poro BJH varían entre 2 y 4 nm, por lo que los materiales sintetizados son mesoporosos, según la definición establecida por la IUPAC.

Mediante difracción de rayos X a ángulo bajo se determinó que los materiales no presentaban orden a nivel de poros, como también se pudo apreciar en las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión.

Tabla 1. Pérdidas de peso y adsorción de nitrógeno de los materiales sintetizados.

Muestra	Pérdida peso cafeína (%) por TGA	S_{BET} (m^2/g)	V (cm^3/g)	BJH tamaño de poro (nm)
CAF1	21,8	909±2	0,73	3,4
CAF2	17,2	474±5	0,26	2,6

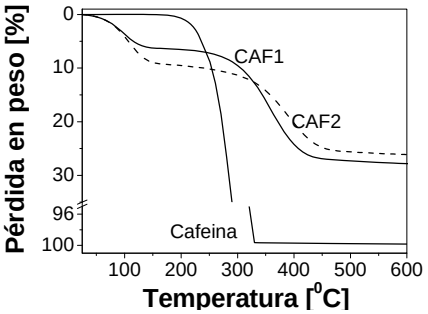


Figura 2. TGA de muestras de cafeína

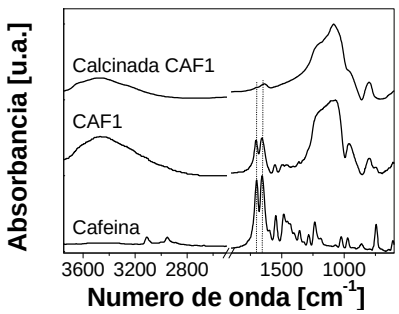


Figura 3. FTIR de la muestra CAF1

AGRADECIMIENTOS

Ministerio de Ciencia e Innovación: TRA2009_049.

BIBLIOGRAFÍA

[1] P. Kumar, V. V. Guliants, *Micropor. Mesopor. Mat.* 132 (2010) 1.
[2] M. Pagliaro, R. Ciriminna, G. Palmisano, *Chem. Soc. Rev.* 36 (2007) 932.
[3] R. Veith, M. Perren, S. E. Pratsinis, *J. Colloid. Interf. Sci.* 283 (1999) 495.

UZAR-S1 Y ETS-10 EN REACCIONES DE ACETILACIÓN

C. Rubio [1], C. Casado [1], S. Uriel [2], C. Téllez [1], J. Coronas [1]

[1] *Dpto. de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Instituto de Nanociencia de Aragón. Universidad de Zaragoza, 50018 Zaragoza*
[2] *Dpto. de Química Orgánica. Universidad de Zaragoza, 50018 Zaragoza*
cesar.rubio@unizar.es

INTRODUCCIÓN

El material deslaminado UZAR-S1 [1] proviene de la exfoliación del titanosilicato microporoso laminar JDF-L1, el cual está formado por pirámides de base cuadrada, TiO_5, en las que los iones de Ti (IV) aparecen en quinto grado de coordinación y cada átomo de oxígeno de la base está unido a tetraedros SiO_4 formando láminas de poco más de 1 nm de espesor. Por otra parte, el ETS-10 es un titanosilicato microporoso formado por octaedros TiO_6 y tetraedros SiO_4 enlazados mediante átomos de oxígeno.

El ETS-10 se emplea frecuentemente como catalizador [2]. Waghmode y cols. [3] realizaron un estudio de la acetilación de diversos alcoholes con ácido acético utilizando como catalizador ETS-10 modificado por intercambio iónico con distintos cationes. El JDF-L1, al poseer el titanio en quinto grado de coordinación, ofrece una ventaja adicional para la catálisis oxidativa [4].

En este trabajo se estudia la influencia del tamaño de partícula de estos dos titanosilicatos en su aplicación como catalizador de reacciones de acetilación de alcoholes con ácido acético.

EXPERIMENTAL

Como catalizadores se han empleado JDF-L1 con dos tamaños de cristal distintos como resultado del empleo de siembra en la síntesis [5], UZAR-S1 y ETS-10 de dos tamaños de cristal diferentes debido a la variación de la fuente de titanio [6].

Para obtener JDF-L1 [5] se realizó una primera síntesis empleando $TiCl_3$ (20 % peso en 3 % peso HCl, Alfa Aesar) como fuente de titanio. Esta síntesis hidrotermal se realizó a 230 ºC durante 93 h. El JDF-L1 obtenido se añadió molido a la segunda síntesis en una cantidad correspondiente al 0,3 % en peso del gel. El tiempo de reacción de la segunda síntesis fue de 24 h. Para la obtención del material UZAR-S1 [1] a partir de JDF-L1, se procedió a una etapa de hinchamiento del JDF-L1, con nonilamina a 60 ºC durante 12 h, seguida de otra extracción química con HCl/etanol durante 8 h a 55 ºC. Finalmente se lavó con agua desionizada y se secó.

Los cristales de ETS-10 de 400 nm se sintetizaron mediante síntesis hidrotermal a 230 ºC durante 24 h [6], utilizando TiO_2 anatasa (Aldrich) como fuente de titanio. Para obtener los cristales de ETS-10 de 30 μm se realizó la síntesis hidrotermal a 230 ºC y 48 h utilizando como fuente de titanio una disolución de $TiCl_3$ (15% peso en 10 % peso de HCl, Merck).

El seguimiento de la reacción de acetilación se llevó a cabo mediante cromatografía de gases y espectrometría de masas cuantificando tanto el alcohol sin reaccionar como su acetato producto de la reacción.

RESULTADOS

Los titanosilicatos se caracterizaron por adsorción de N_2, análisis termogravimétrico, difracción de rayos X y microscopías electrónicas de barrido y transmisión. En la Tabla 1 se recogen las características más significativas de las muestras obtenidas.

Tabla 1. Características de los titanosilicatos empleados.

Material	Precursor	Siembra	Tamaño medio, µm	S_{BET}, m^2/g
JDF-L1	$TiCl_3$	-	50 x 50	12,9 ± 0,1
JDF-L1	$TiCl_3$	JDF-L1	3 x 3	29,6 ± 0,1
UZAR-S1	JDF-L1	-	0,02 x 0,005	116 ± 1
ETS-10	TiO_2	-	0,32 x 0,41	308 ± 9
ETS-10	$TiCl_3$	-	16,4 x 32,5	253 ± 7

Se observa una importante disminución en el tamaño de los cristales de JDF-L1 al utilizar siembra y del ETS-10 al usar TiO_2 como precursor. La superficie BET del JDF-L1 es pequeña ya que el tamaño de los poros es menor que la molécula de nitrógeno. Con la exfoliación se consigue aumentar notoriamente la superficie BET. En la Figura 1 se muestran imágenes SEM de JDF-L1 y TEM de UZAR-S1 y ETS-10.

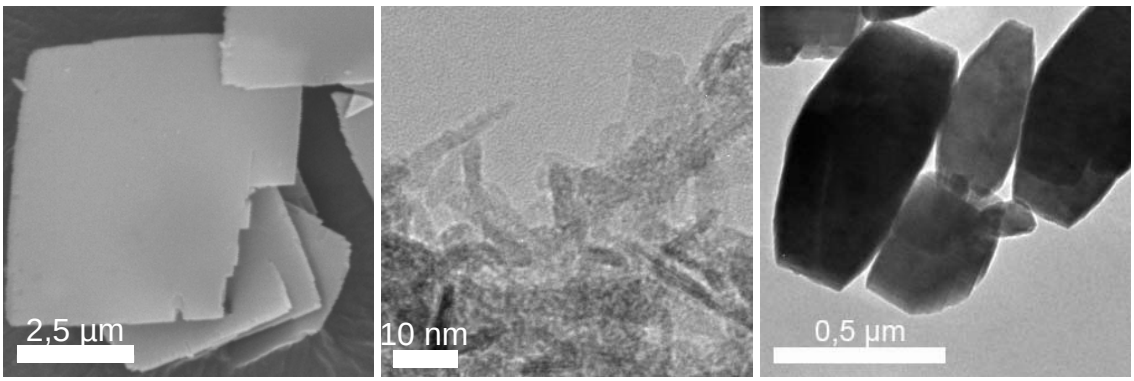


Figura 1. SEM de JDF-L1 sintetizado con siembra (izquierda); TEM de UZAR-S1 (centro); TEM de ETS-10 sintetizado a partir de TiO_2-anatasa (derecha).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación del Ministerio de Ciencia e Innovación mediante los proyectos MAT2007-61028 y MAT2010-15870 y al Gobierno de Aragón (PI035/09).

BIBLIOGRAFÍA

[1] C. Rubio, C. Casado, P. Gorgojo, F. Etayo, S. Uriel, C. Téllez, J. Coronas, *Eur. J. Inorg. Chem.* 1 (2010) 159.
[2] Y. Goa, P. Wu, T. Tatsumi, *J. Catal.* 224 (2004) 107.
[3] S. B. Waghmode, V. V. Thakur, A. Sudalai, S. Sivasanker, *Tetra. Lett.* 42 (2001) 3145.
[4] S. Ferdov, V. Kostov-Kytin, O. Petrov, *Chem. Comm.* 16 (2002) 1786.
[5] C. Rubio, C. Casado, S. Uriel, C. Téllez, J. Coronas, *Mat. Lett.* 63 (2009) 113
[6] C. Casado, Z. Amghouz, J. R. García, K. Boulahya, J. M. González-Calbet, C. Téllez, J. Coronas, *Mater. Res. Bull.* 44 (2009) 1225.

USO DEL TITANOSILICATO ETS-10 PARA LA SEPARACIÓN DE AIRE PARA DIVERSAS APLICACIONES

S. Castarlenas, V. Lahuerta, C. Casado, C. Téllez, J. Coronas*

Instituto de Nanociencia de Aragón, Universidad de Zaragoza, C/Mariano Esquillor, s/n, 50018 Zaragoza
sobresoncas@gmail.com

INTRODUCCIÓN

El ETS-10 es un material microporoso del grupo "Engelhard titanosilicates" sintetizado por primera vez hace ya algo más de 20 años[1]. Su estructura tridimensional consiste en una red tridimensional de octaedros [TiO_6] unidos a cadenas de [SiO_4], formando columnas apiladas y unidas entre sí a su vez mediante tetraedros de [SiO_4]. Esta estructura tiene carga negativa, por lo que también contiene cationes que anulan dicha carga. Debido a la distribución de los átomos, este material tiene poros constituidos por anillos de 7 y 12 miembros. Estos últimos dan dimensiones nada desdeñables para un material zeolítico de 4, x 7,6 Å[2]. El ETS-10 se ha utilizado en catálisis, intercambio de iones o separaciones de mezclas gaseosas o líquidas. Así, se ha estudiado la aplicación de este material en la separación de CO_2 de hidrocarburos ligeros, proceso muy importante industrialmente hablando, ya que el ahorro energético que permite es considerable[3]. También se ha estudiado como catalizador ácido de Lewis en la reacción conocida como Meerwin-Ponndorf-Verley (MPV)[4]. El campo de aplicación de este material se amplía aún más gracias a su alta capacidad de intercambio iónico que permite ajustar sus propiedades de adsorción.

En este trabajo, se estudia el uso de ETS-10 en la separación de la mezcla O_2/N_2. El aire enriquecido tanto en N_2 como en O_2 tiene un gran número de aplicaciones relacionadas con la salud (prevención de oxidación en medicamentos), el procesado de petróleo y gas (mantenimiento de presión y almacenaje de gas, prevención de explosiones), la alimentación (envasado y control de la oxidación de productos perecederos) y con un gran número de reacciones químicas. Entre otras, por ejemplo, la combustión de hidrocarburos, donde la presencia de N_2 consume energía y es responsable de la formación de NO_x. Para conseguir selectividades mayores en la separación de aire, se ha desarrollado el uso de membranas mixtas, que combinan el fácil procesado de los polímeros con las propiedades de tamizado molecular de los materiales zeolíticos.

EXPERIMENTAL

Se han preparado membranas mixtas utilizando la poliimida comercial Matrimid™ como fase continua polimérica y el ETS-10 como material poroso nanoestructurado, con cargas de 0, 4 y 8% en peso, usando THF como disolvente, según se ha descrito previamente[5]. Los cristales de ETS-10 se preparan mediante síntesis hidrotermal a 230 ºC[6]. Para favorecer el contacto entre el polímero y el ETS-10, se ha trabajado en la generación de mesoporos a este material mediante tratamiento en medio ácido acético a 60 ºC y 24 h a reflujo. Estos mesoporos también, además de procurar

mejorar el contacto entre las fases de la membrana mixta también favorecerían el uso de este material como catalizador[7].

RESULTADOS Y DISCUSION

Se han sintetizado cristales de menos de 500 nm de ETS-10, a los que se ha tratado de modificar su estructura porosa, para crear mesoporos sin modificar la estructura cristalográfica (Figura 1, izquierda). Los análisis de adsorción/desorción de N_2 (*t*-plot) revelan que el porcentaje de mesoporos aumenta de un 26 a un 56 % en el material modificado mediante tratamiento en ácido acético 1 M a 60 ºC durante 24 h. De hecho, la isoterma del material modificado revela mesoporosidad y puede considerarse como una de tipo II (Figura 1, derecha). Se espera que el aumento del área mesoporosa facilite la interacción con las cadenas de polímero, o el uso de este material como catalizador, comparado con el ETS-10 de partida.

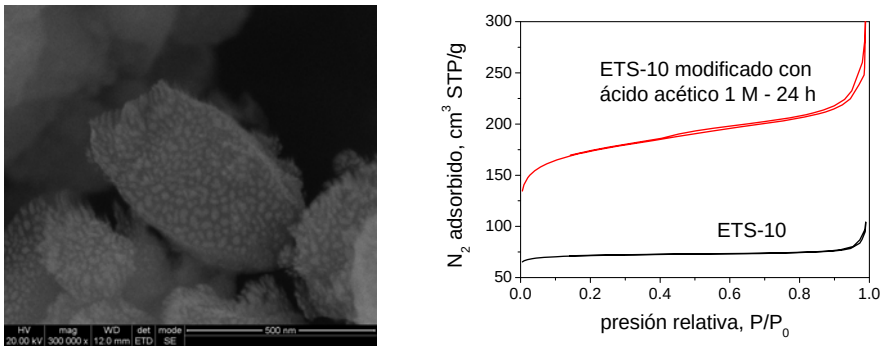


Figura 1. Fotografía SEM de una partícula de ETS-10 modificada (izquierda); isotermas de adsorción/desorción de N_2 (derecha).

Se ha observado cómo la selectividad O_2/N_2 aumenta al incrementar la carga de ETS-10 sin modificar. En particular, se alcanzan un máximo para el porcentaje de 8% en peso, superando la selectividad con respecto a las membranas puramente poliméricas: desde un factor de separación para O_2/N_2 de 4.8 para el polímero puro hasta 8.3 para la membrana híbrida, manteniendo una permeabilidad de O_2 de 1.8 Barrer.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación la financiación del proyecto CIT-420,000-2009-32.

BIBLIOGRAFÍA

[1] S. M. Kuznicki, US Patent 4,853,202, assigned to Engelhard Corporation, 1989.
[2] X. Wang, A. J. Jacobson, *Chem. Comm.* (1999) 973.
[3] A. Anson, C. C. H. Lin, S. M. Kuznicki, J. A. Sawada, *Chem. Eng. Sci.*, 64 (2009) 3683.
[4] B. Akata, B. Yilmaz, A. Sacco Jr. *J Porous Mater*, 15 (2008) 351.
[5] B. Zornoza, P. Gorgojo, C. Casado, C. Téllez, J. Coronas, *Desal. Water Treatmnt.* (2010) En prensa.
[6] C. Casado, Z. Amghouz, J.R. García, K. Boulahya, J.M. González-Calbet, C. Tellez; J. Coronas, *Mater. Res. Bull.* 44 (2009) 1225.
[7] C.C. Pavel, R. Palkovits, R. Schuth, F. Schuth. W. Schmidt, *J. Catal.*, 254 (2008) 84.

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE REACCIÓN EN EL DESARROLLO DE CAPAS DE NANOTUBOS DE CARBONO SOBRE SUSTRATOS METÁLICOS

V. Martínez-Hansen, N. Latorre, C. Royo, E. Romeo y **A. Monzón**

Instituto de Nanociencia de Aragón. Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza
Email: amonzon@unizar.es

INTRODUCCIÓN

Con objeto de subsanar los problemas difusionales derivados de los reactores catalíticos multifásicos, se propone como alternativa el desarrollo de reactores catalíticos estructurados basados en soportes metálicos, tales como monolitos, filtros o espumas [1-6]. Estos reactores combinan las ventajas de los reactores convencionales debido a que tienen una elevada área de contacto, favorecen la difusión interna y no requieren de una etapa adicional de separación del catalizador. Para ello, se crea una capa de material nanocarbonoso mediante crecimiento in situ, que sirve como soporte catalítico estructurado. En el presente trabajo se analiza la influencia de la temperatura del proceso de descomposición catalítica de etano en el crecimiento de una capa de material nanocarbonoso sobre la superficie de malla de tamizado de acero inoxidable AISI-316.

EXPERIMENTAL

Los experimentos fueron realizados en una termobalanza operada como reactor diferencial, en la que se sigue la descomposición de etano en una mezcla de $C_2H_6/H_2/N_2$ en proporción 16,7/1,7/81,6. Previamente a la reacción se realiza la oxidación a 800 ºC (aire/N_2 en relación 1:1) y la reducción a 800 ºC (H_2/N_2 en relación 1:1). La malla de acero AISI 316L se usa en forma de monolitos cilíndricos, que son pretratados con HCl con objeto de limpiar la superficie y aumentar la rugosidad de la misma [7]. Las muestras han sido caracterizadas por XPS, XRD, SEM, TEM, medida de SBET, espectroscopía Raman, absorción atómica y TPO.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tras la etapa de oxidación aumentan el área superficial y la reactividad de la malla [8]. Los resultados de XPS (no mostrados) indican que tras la reducción, las nanopartículas externas de óxido de hierro son convertidas en centro activos para la reacción [8, 9]. En la figura 1 puede observase cómo al aumentar la temperatura de reacción, aumenta tanto la velocidad inicial de reacción como la de desactivación. También se observa una disminución del período de inducción, en el cual ocurre la carburización de las nanopartículas de Fe [10]. Los resultados de SEM indican que los CNTs obtenidos a 900 ºC son cortos y de mayor grosor (Figura 2a), mientras que a 800 ºC se obtienen capas de CNTs alineados que cubren homogéneamente la superficie de la malla (Figura 2b). En la Tabla 1 se muestran los valores de los parámetros cinéticos del

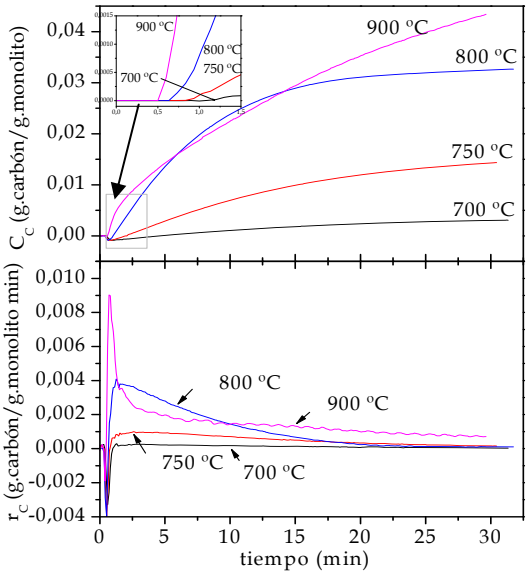


Figura 1. Influencia de la Temp. de reacción sobre la concentración de carbón (C_C) y la velocidad de reacción (r_c).

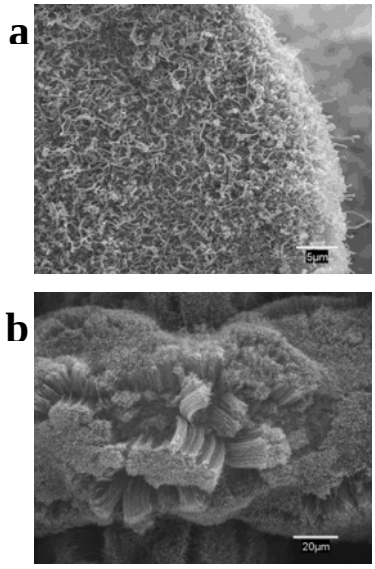


*Figura 2. Micrografias SEM tras reacción: (**a**) a 900 ºC y (**b**) a 800 ºC.*

Modelo de Crecimiento de CNTs desarrollado por nuestro grupo [10]. En este modelo, J_{C0} es la velocidad intrínseca de crecimiento de CNTs, Ψ_S es la cinética de carburización, Ψ_d la de desactivación y Ψ_r la de regeneración. El ajuste obtenido es excelente y la evolución de los parámetros está en concordancia con el significado físico de las etapas del mecanismo de reacción.

Tabla 1. Parámetros cinéticos del modelo de crecimiento de material nanocarbonoso.

Temperatura (ºC)	j_{C0} $x10^3$ (g C/g cat. min)	Ψ_S $x10^2$ (min^{-1})	Ψ_d $x10^2$ (min^{-1})	Ψ_r $x10^2$ (min^{-1})
700	*0.229 ± 0.023*	*0.421 ± 0.041*	*4.593 ± 1.015*	*0*
750	*1.176 ± 0.044*	*0.782 ± 0.038*	*6.064 ± 0.562*	*0*
800	*5.261 ± 0.089*	*1.171 ± 0.03*	*13.52 ± 0.30*	*0*
900	*11.948 ± 1.904*	*1.910 ± 0.236*	*62.20 ± 7.10*	*28.37 ± 0.75*

BIBLIOGRAFÍA

[1] G. Kolb, V. Hessel, *Chem. Eng. J.*, 98 (2004) 1.
[2] P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, *Appl. Catal. A-General*, 253 (2003) 337.
[3] M.A. Ulla, A. Valera, T. Ubieto, N. Latorre, E. Romeo, V.G. Milt, A. Monzón, *Catal. Today*, 133 (2008) 7.
[4] N. Yamamoto, A. J. Hart, E. J. Garcia, S. S.Wicks, H. M. Duong, A. H. Slocum, B. L. Wardle, *Carbon* 47 (2009) 551.
[5] P. Tribolet, L. Kiwi-Minsker, *Catal. Today* 102 (2006) 15.
[6] V. Martínez-Hansen, N. Latorre, C. Royo, E. Romeo, E. García-Bordejé, A. Monzón, *Cat. Today* 147S (2009) S71.
[7] V. Meille, *Applied Catalysis A: General*, 315 (2006) 1.
[8] R.L. Vander Wal, L.J. Hall, *Carbon* 41 (2003) 659.
[9] R. Philippe, B. Caussat, A. Falqui, Y. Kihne, P. Kalck, S. Bordere, D. Plee, P. Gaillard, D. Bernard, P. Serp, *J. Catal.* 263 (2009) 345.
[10] N. Latorre, E. Romeo, F. Cazaña, T. Ubieto, C. Royo, J. I. Villacampa, A. Monzón, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 4773.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL MOF AMINO MIL-53 PARA LA PREPARACIÓN DE MEMBRANAS MIXTAS

B. Zornoza [1], **A. Martinez-Joaristi** [2], **P. Serra-Crespo** [2], **C. Tellez** [1], **J. Coronas** [1], **J. Gascon** [2], **F. Kapteijn** [2]

[1] *Instituto de Nanociencia de Aragón. Universidad de Zaragoza. C/ Mariano Esquillor, Edificio I+D, 50.018, Zaragoza*
[2] *Chemical Engineering Department, Catalysis Engineering, Delft University of Technology, Julianalaan 136, 2628 BL Delft, The Netherlands*
bzornoza@unizar.es

INTRODUCCIÓN

Los MOFs (del inglés "Metal Organic Framework") fueron descubiertos por Yaghi y cols. en 1999 [1]. Consisten en armazones organometálicos formados por iones o clusters metálicos coordinados con ligandos orgánicos. Estos materiales presentan unas propiedades excepcionales como: elevadísima área superficial, afinidad con ciertas moléculas, flexibilidad en términos de composición química y funcionalidad, entre otras. Debido a sus características ya se han empleado como adsorbentes selectivos, sensores químicos, catalizadores y dosificadores de fármacos. Sin embargo, dado su carácter novedoso muchas de sus aplicaciones se encuentran prácticamente sin explorar.

En este trabajo se ha sintetizado el MOF denominado "amino MIL-53 (Al)" con propiedades de flexibilidad y grupos amino. Este material funcionalizado posee interesantes aplicaciones en el almacenamiento y separación de CO_2, encontrándose mejoras en selectividad en separaciones CO_2/CH_4 [2]. También se ha utilizado como catalizador básico en la reacción de Knoevenagel [3]. El extraordinario comportamiento del amino MIL-53 (Al) incluye: (1) la funcionalización de grupos amino capaces de adsorber fuertemente CO_2, y (2) la presencia de transiciones estructurales de adsorción (lo denominado "respiración") capaces de producir ensanchamiento de poro bajo ciertas condiciones de presión y temperatura (Figura 1a) [2, 3]. En este trabajo se presenta el empleo de MOFs para la preparación de membranas mixtas polímero-material inorgánico aplicado a la separación de gases [4, 5]. La aplicación primordial de estas membranas estaría encaminada hacia la separación y captura de CO_2 de otros gases.

EXPERIMENTAL

En este trabajo se ha sintetizado el MOF denominado "amino MIL-53 (Al)" empleando la sal del metal ($AlCl_3$) y ácido 2-amimoterftálico como ligando en agua. Ambos productos se sitúan en autoclave donde tiene lugar la síntesis a 150 ºC durante 5 horas. Para la activación del material se siguen dos pasos: (1) el ácido 2-aminotereftálico de los poros se intercambia con DMF a 150 ºC durante la noche y, (2) las moléculas de DMF se eliminan mediante tratamiento térmico en estufa. En esta investigación se han modificado las condiciones de síntesis atendiendo a diferentes parámetros: metal, tiempo, temperatura, tratamiento (hidrotermal o microondas) y relación molar de los reactivos como punto de partida para la preparación de

membranas mixtas con elevadas propiedades de separación permitiendo un contacto óptimo entre las fases. Además, las síntesis de MOF se caracterizaron mediante diversas técnicas: SEM, XRD, FTIR, BET y TGA, y se fabricaron membranas mixtas con diferentes cargas de amino MIL-53 (Al) en polímero (matriz de polisulfona) con el propósito de incrementar tanto los flujos de CO_2 como la selectividad CO_2/CH_4.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1b muestra una imagen de SEM del MOF sintetizado amino MIL-53 con tamaños de aproximadamente 1x0.4x0.4 µm. Por difracción de rayos X se verificó la estructura del citado MOF presentando las fases cristalinas de acuerdo a la difracción del MOF simulada [2]. Mediante FTIR-DRIFT se observaron las bandas de estiramiento y flexión correspondientes a las aminas primarias demostrando que los grupos amino están libres a interacción, siendo de importancia la posible interacción con el polímero en las membranas mixtas. A estas membranas, además de la caracterización morfológica, se analizó la adsorción-desorción de CO_2 a alta presión y se midió su rendimiento en la separación de gases a diferentes presiones y temperaturas. Los mejores resultados se obtuvieron a bajas temperaturas (< 0 ºC) y altas presiones (> 7 bar) guardando relación con las propiedades de flexibilidad de estos MOFs con grupos básicos que estarían embebidos en la matriz polimérica.

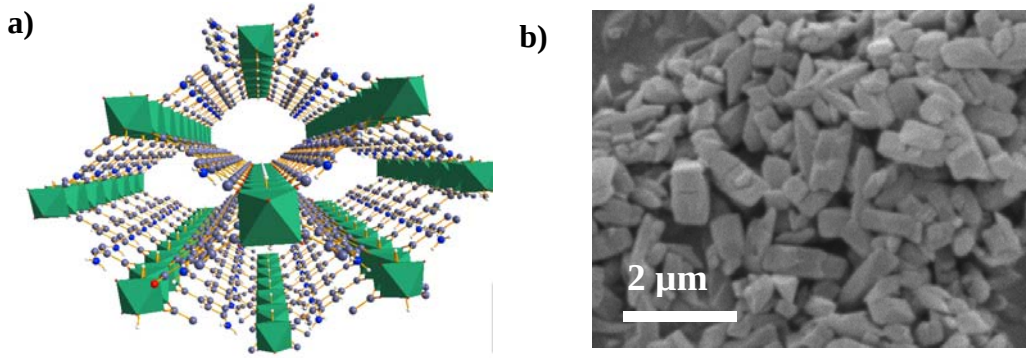


Figura 1. Amino MIL-53 (Al) a) estructura del material; b) imagen de SEM.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de ciencia e innovación (MAT2010-15870, CIT-420,000-2009-32 y beca FPU).

BIBLIOGRAFÍA

[1] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, OM. Yaghi, *Nature* 402 (1999) 276.
[2] S. Couck, JFM. Denayer, GV. Baron, T. Remy, J. Gascon, F. Kapteijn, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 6326.
[3] J. Gascon, U. Aktay, MD. Hernandez-Alonso, GMP. Van Klink, F. Kapteijn, *J. Catal.*, 261 (2009) 75.
[4] EV. Perez, KJ. Balkus, JP. Ferraris, IH. Musselman, *J. Membr. Sci.* 328 (2009) 165.
[5] R. Adams, C. Carson, J. Ward, R. Tannenbaum, WJ. Koros, *Microporous Mesoporous Mater.* 131 (2010) 13.

ESTUDIO DE CATALIZADORES SOPORTADOS DE Ru o Ni EN EL REFORMADO DE METANO PARA SU POTENCIAL APLICACIÓN EN REACTORES DE MEMBRANA CATALÍTICA

O. González[1], E. Fernández-Gesalaga[1], D. Alique[2], J. A. Calles[2], S. Ordoñez[3], P. Marin[3], M.A. Soria [4], I. Rodríguez-Ramos[4]

[1] *TECNALIA RESEARCH & INNOVATION, Pº Mikeletegi, 2 Parque Tecnológico, D-20009, Donostia-San Sebastián*
[2]*Departamento de Tecnología Química y Energética, ESCET, Universidad Rey Juan Carlos, Tulipán s/n, 28933 Madrid.*
[3] *Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, Universidad de Oviedo, Julián Clavería s/n, 33006 Oviedo.*
[4] *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), C/ Marie Curie 2, 28049 Madrid*
Email de contacto: masoria@icp.csic.es

INTRODUCCIÓN

El proceso más utilizado para la producción de H_2 es el reformado de CH_4 con vapor de agua (SR). Debido a que es altamente endotérmico y limitado por el equilibrio termodinámico este proceso se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo (RLF) a altas temperaturas (> 850ºC) [1]. Sin embargo, es posible obtener altas conversiones de CH_4 a más bajas temperaturas retirando H_2 de la mezcla de productos mediante el uso de membranas densas de Pd que trabajen simultáneamente con el catalizador en un reactor de membrana (RM) [2]. Además, comparado con el proceso convencional éste permite llevar a cabo la reacción y la separación de H_2 de alta pureza en el mismo dispositivo. Estos sistemas multifuncionales requieren trabajar a bajas temperaturas con el fin de no modificar las propiedades químicas, mecánicas y estructurales de la membrana de Pd. Además los catalizadores empleados deben ser activos y estables en tales condiciones de trabajo, por lo que es importante desarrollar catalizadores estables. El objetivo del presente trabajo es ensayar en RLF una serie de catalizadores a base de Ru y de Ni y seleccionar las formulaciones más activas y estables para ser utilizadas en el diseño de un reactor multifuncional basado en el uso de membranas de Pd.

EXPERIMENTAL

Todos los catalizadores, a excepción del comercial, fueron preparados por el método de impregnación a humedad incipiente empleando sales precursoras solubles en agua. Los catalizadores utilizados fueron: $Ru_{(4\%)}/SiO_2$, $Ru_{(4\%)}/ZrO_2$-La_2O_3, $Ru_{(4\%)}/ZrO_2$-SiO_2, $Ni_{(7\%)}/SiO_2$, $Ni_{(7\%)}$-$Cu_{(2\%)}/SiO_2$, $Ni_{(7\%)}$-$Cu_{(2\%)}$-$CaO_{(10\%)}$ /SiO_2), $Ni_{(50\%)}/SiO_2$+Al_2O_3 (comercial) y NiCoSiM (Ni:14%, Co:10%, SiM: Sílice mesoporosa). La mayoría de los catalizadores sintetizados fueron empleados sin calcinar. Los materiales fueron caracterizados por adsorción de N_2 a 77 K, análisis químico, DRX y TPR-H_2. La reacción de SR (100 mL/min; alimentación CH_4:H_2O:He = 1:1:10 relación molar) se llevó cabo a presión atmosférica en un RLF de acero inoxidable de 11.8 mm de diámetro interno. El catalizador fue mezclado con CSi para obtener 50 mm de lecho en condiciones isotérmicas (400, 450, 500, 550 ºC,). Con el fin de trabajar por debajo del equilibrio termodinámico se utilizaron distintas masas de catalizador. Previamente a la

reacción los catalizadores fueron reducidos con una mezcla al 25% de H_2 en He a 550 °C durante 2h.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Fig.1 muestra la variación de la XCH_4 de catalizadores de Ru y de Ni a 550ºC (máxima temperatura a la que se podría operar en un RM), con el tiempo de reacción. Entre los catalizadores de Ni, el sólido NiCoSiM mostró una $X_{CH_4} \approx 25\%$ durante 700 min; luego se produjo una desactivación probablemente debido a formación de coque [3]. En cambio, $Ni_{(7\%)}/SiO_2$, $Ni_{(7\%)}$-$Cu_{(2\%)}/SiO_2$ y $Ni_{(50\%)}/SiO_2$+Al_2O_3 se desactivan desde el inicio. El material $Ni_{(7\%)}$-$Cu_{(2\%)}$-$CaO_{(10\%)}/SiO_2$ es el más estable ($X_{CH4} \approx 30\%$). Esto indica que la incorporación de una base (CaO) favorece la estabilidad del catalizador. Los catalizadores de Ru presentaron una gran estabilidad. Destaca así el catalizador $Ru_{(4\%)}/SiO_2$ de sus homólogos de Ru por la sencillez de su metodología de preparación y además la presencia de los óxidos ZrO_2 y La_2O_3 como soporte no demostró un marcado efecto en el comportamiento catalítico del Ru en la reacción.

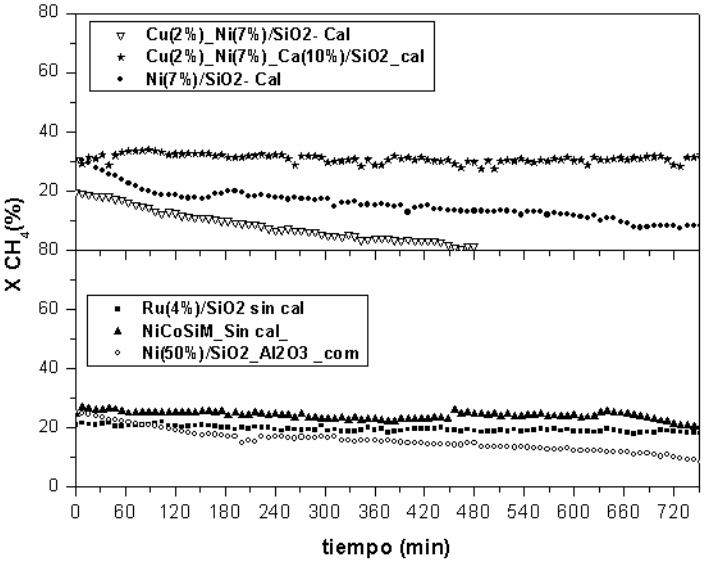


Figura 1. Evolución de X_{CH4} con el tiempo. T=550 ºC

Tabla 1. Actividad catalítica de los catalizadores más estables (µmol $s^{-1}g_{cat}^{-1}$).

Catalizador	400ºC	450ºC	500ºC	550ºC
Ru/SiO_2	22	30	41	49
$CuNiCa/SiO_2$	4	8	14	19

De los catalizadores más estables, normalizando los resultados de actividad catalítica en términos de masa de catalizador, para todo el rango de temperatura analizado (Tabla1) el catalizador **$Ru_{(4\%)}/SiO_2$** presentó la mayor actividad. Así pues, éste es un catalizador que presenta una gran actividad y estabilidad, propiedades muy relevantes para su aplicación en el diseño de reactores de membrana.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia y Tecnología de España (Proyecto SEPHYCO, CIT-120000-2008-4) por la financiación del proyecto.

BIBLIOGRAFÍA

[1] A.P. Simpson, A.E. Lutz, *Int J Hydrogen Energ* 32 (2007) 4811.
[2] L. Barelli, G. Bidini, F. Gallorini, S. Servili, *Energy* 33 (2008) 554.
[3] O. González, J. Lujano, E. Pietri, M.R. Goldwasser, *Catal Today* 107-108 (2005) 436.

Generación *in-situ* de Peróxido de Hidrógeno en Reactores Catalíticos de Membrana

O. Osegueda[1], **A. Dafinov**[1], **F. Medina**[1], **J. Sueiras**[1]

[1] *Departament d'Enginyeria Quimica, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona 43007, España*
anton.dafinov@urv.cat

INTRODUCCION

El peróxido de hidrógeno se ha convertido en uno de los compuestos químicos utilizados para el tratamiento de aguas residuales, debido a su potencial acción oxidante así como también, por el bajo impacto ambiental que produce [1]. Actualmente los esfuerzos se enfocan en la generación in situ de Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2). A partir de H_2O_2 mediante el proceso Fenton o catalizadores heterogéneos se producen radicales hidroxilos ($OH^{\cdot}$) que poseen un potencial de oxidación superior al mismo H_2O_2 [2].

Los reactores catalíticos de membrana (CMR) ofrecen varias ventajas frente a los reactores de lecho fijo tales como, mejor contacto entre las diferentes fases, se evita la formación de mezclas explosivas (H_2 y O_2) etc. [3].

En el presente trabajo la producción del H_2O_2 se ha realizado a partir de hidrogeno y aire. Diferentes fases activas han sido incorporadas en membranas de fibra cerámicas comerciales. El proceso se ha llevado acabo a presión y temperatura ambiente.

En una primera fase del trabajo se ha valorado la eficiencia del proceso respecto al hidrogeno, la velocidad inicial de generación de H_2O_2 y la concentración final del H_2O_2.

Se ha hecho un estudio preliminar para la producción in-situ de H_2O_2 en efluentes contaminados y la simultanea oxidación de los contaminantes favorecido por la misma fase activa incorporada en la membrana.

EXPERIMENTAL

Para la preparación del reactor de membrana se han utilizado membranas de fibra comerciales (CEPARATION): 4, 200, 500 y 800 nm tamaño de poro, α-alumina, longitud 100mm. La fase activa ha sido introducida por impregnación de combinaciones entre $PdCl_2$ y $Ce(NO_3)_3$, $FeCl_3$, Ti(ter-butilato)$_4$, $CuAl_2O_4$. Seguida por calcinación a 300ºC y reducción en H_2 a 250ºC. La cantidad de la fase activa se ha determinado a partir del cambio del peso. Se ha utilizado el SEM para visualizar la distribución y la morfología de los CMR's.

Se propone un diseño de reacción en discontinuo para la determinación de la tasa de generación de peróxido de hidrógeno. Uno de los extremos de la membrana se cierra, mientras que el otro extremo se conecta a la entrada de hidrogeno que es dosificado mediante un controlador másico. En todos los experimentos se ha trabajado con 6Nml/min de hidrogeno que se ha encontrado como cantidad optima. La membrana se sumerge completamente en un recipiente que contiene 100 mL de agua Milli Q, a la que se bombea continuamente aire sintético con el fin de solubilizar la mayor cantidad de

oxigeno que luego reaccionará. La generación del peróxido de hidrogeno es monitoreada y cuantificada mediante HPLC-DAD conectado al sistema de reacción en circuito cerrado.

RESULTADOS

El análisis de SEM indica homogeneidad en los cristales de la membrana, es decir, poseen una estructura simétrica a lo largo de la sección de corte transversal. Además se observa una distribución homogénea de las fases activas, principalmente en la superficie interna de la membrana, con baja migración de esta hacia la superficie externa. Los resultados de la generación de peróxido de hidrógeno se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Tasa de generación de peróxido de hidrogeno por Reactor Catalítico de Membrana.

Reactor Catalítico de Membrana	Fase Activa (% w/w)	Tasa de generación de H_2O_2 (mol h^{-1} m^{-2})	Máximo valor generado de H_2O_2 ppm	Eficiencia % (mol H_2O_2 /mol de H_2)
CMR1	1.2%Pd , 1.3% CeO_2	0.26	3	5
CMR2	1.1%Pd	3.64	2	3.5
CMR3	1.4% Pd, 1.5% TiO_2	3.28	6	10.3
CMR4	1.1%Pd, 2.46%Fe_2O_3	0.39	4	6.7
CMR5	Sin fase activa	0	0	0

DISCUSIÓN

Todas los CMR estudiados presentan una considerable actividad para la generación de H_2O_2. La eficiencia en el aprovechamiento de H_2 podría mejorarse alterando la dispersión del Pd. Al mismo tiempo una deposición selectiva del Pd en la zona del triple contacto tendría el mismo efecto. Actualmente se esta trabajando en el estudio de los parámetros mencionados, con la finalidad de un mayor aprovechamiento del H_2. Las pruebas preliminares realizadas para la producción in-situ de H_2O_2 en efluentes contaminados y la simultánea oxidación de los contaminantes favorecido por la misma fase activa incorporada en la membrana demuestran una alta efectividad en la oxidación de compuestos fenólicos sobre todo utilizando el CMR1.

Este proceso es fácilmente escalable y se puede realizar en continuo.

AGRADECIMIENTO

Osegueda agradece a la Fundación Carolina, URV y UCA El Salvador por los fondos de la beca doctoral otorgada.

BIBLIOGRAFÍA

[1] L. She, A. Golbach, G. Zeng, H. Xu, Catalysis Today 156 (2010) 118-123

[2] J. Kim, I. Metcalfe, Chemosphere 69 (2007) 689-696

[3] S. Miachon, J. Dalmon, Topics in Catalysis Vol. 29, Nos. 1-2, April 2004

ESTUDIO DEL PROCESO DE SEPARACIÓN POR MEMBRANA DE EFLUENTES PROCEDENTES DE UN PROCESO WGS UTILIZANDO TRES CATALIZADORES COMERCIALES

L. Muñoz[1], A.R. de la Osa[1], M.L. Sánchez-Silva[1], J.L. Valverde[1].

[1] *Chemical Engineering Deparment, Faculty of Chemistry, University of Castilla La Mancha, Avda. Camilo José Cela 12, 13071, Ciudad Real, Spain.*
Lidia.Munoz@uclm.es

INTRODUCCIÓN

Una de las principales causas del actual cambio climático, son las emisiones de CO_2 que proceden de la combustión de combustibles fósiles, los cuales siguen siendo la primera fuente energética a nivel mundial. Con el objetivo de reducir dichas emisiones, se están buscando soluciones que sean efectivas y económicamente viables. Una alternativa muy estudiada es la reacción water gas shift (WGS), que consiste en transformar el CO presente en el gas de síntesis, en H_2 y CO_2, seguido de una posterior separación de los mismos y captura del segundo. De entre las distintas posibilidades para llevar a cabo esta tecnología, actualmente se está estudiando el uso de reactores de membrana, combinados con la reacción WGS, ya que supone una gran ventaja operativa al permitir la producción/separación de H_2 in situ, consiguiendo con ello, la captura del CO_2 resultante, sin necesidad de tratamientos posteriores, reduciendo así la cantidad de éste que se emite a la atmosfera [1].

La calidad de la separación depende de la membrana, la temperatura de separación y de la presión parcial de H_2 en la corriente de entrada a la membrana, que será función de la relación H_2O/CO y del catalizador usado en el paso previo de reacción. Por tanto, el objetivo de este trabajo fue el estudio del proceso de separación por membranas, de efluentes procedentes de un proceso WGS, empleando tres catalizadores comerciales.

EXPERIMENTAL

La instalación experimental está integrada por un reactor tubular a escala bancada, autoclave Hastelloy-C Nippel (L=400 mm, $Ø_{int}$=13 mm) y un reactor de membrana (Pd) *REB, Research* (L=225 mm, $Ø_{int}$=16 mm, y 350 ºC). Se utilizaron tres catalizadores comerciales: Fe-Cr 1, Fe-Cr 2, Co-Mo 3. Las condiciones de operación fueron de 19 bar, 350-550 ºC y GHSV de 1200 h^{-1}. Se usaron dos razones molares H_2O/CO: 2,4 y 6,7. Se alimentó una corriente simulada de gas seco cuya composición es la típicamente tratada por ELCOGAS (Q_T = 100 NmL/min; X_{N_2} = 0,658; X_{H_2} = 0,088; X_{CO} = 0,244).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para corrientes de gas de síntesis no procedentes de procesos de gasificación de carbón o coque, los catalizadores heterogéneos más usados para el proceso WGS, han sido los basados en óxidos de hierro y cromo. Para corrientes envenenadas por compuestos de azufre, como la generada en la planta de gasificación de ELCOGAS, la mejor opción son las formas sulfatadas de óxidos de molibdeno [2].

En la Figura 1 a) y b) se muestran los resultados obtenidos de reacción con los tres catalizadores usados comercialmente. Pudo apreciarse que, en general, y siempre que no se alcanzasen las condiciones de equilibrio, un incremento de la temperatura mejoraba la conversión. La membrana se mostró selectiva únicamente a H_2, pudiendose observar, un incremento de la permeabilidad con el aumento de la presión parcial del mismo, en la corriente de alimento a la membrana [3].

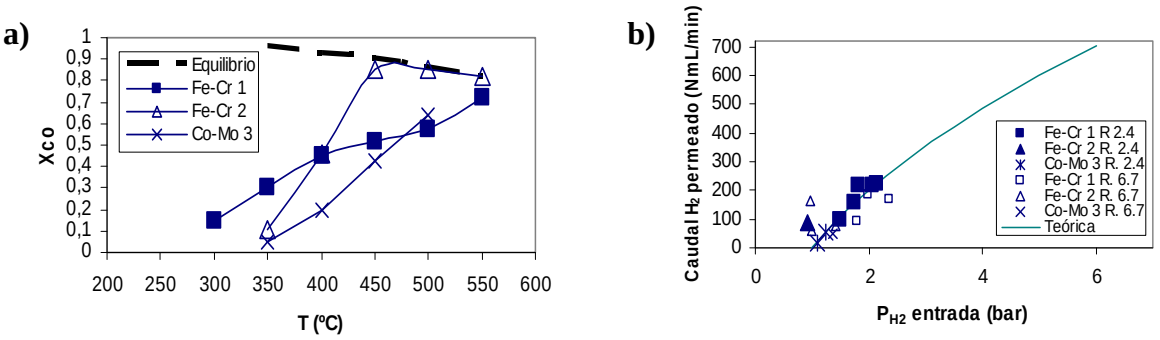


Figura 1. a) Conversión del CO a distintas temperaturas (R=H_2O/CO= 2,4). b) Caudal de H_2 permeado frente a su presión parcial a la entrada de la membrana.

AGRADECIMIENTOS

El equipo investigador agradece la financiación del Ministerio de Industria, Turismo y Comercio (a través del proyecto CENIT SPHERA "H_2 Energía") y de la empresa ELCOGAS S.A.

BIBLIOGRAFÍA

[1] Pattekar A.V.; Kanik M.K. and Kothane M.V. "*A Micro-reactor for in-situ hydrogen production by catalytic methanol reforming*". International Conference on Microreactor technology. 2001, 27-30.

[2] Laniecki, M.; Malecka-Grycz, M.; Danika, F. "*Water–gas shift reaction over sulfided molybdenum catalysts: I. Alumina, titania and zirconia-supported catalysts*". Applied Catalysis A: General**,** 2000, 196, 293-303.

[3] Morreale, B.D.; Ciocco, M.V.; Enick, R.M.; Morsi, B.I.; Howard, B.H.; Cugini, A.V.; Rothenberger, K.S. "*The permeability of hydrogen in bulk palladium at elevated temperatures and pressures*". Journal of Membrane Science. 2003, 212, 87-97.

ESTUDIO PRELIMINAR DE UN REACTOR DE "WATER-GAS SHIFT" DE BAJA TEMPERATURA CON MEMBRANA SELECTIVA

O. Pérez [1], E. Romero[2], B. Seoane[1], C. Téllez[1], J. Coronas[1]

[1] *Instituto de Nanociencia de Aragón (INA), Mariano Esquillor s/n, 50018 – Zaragoza.*
[2] *Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), Mariano Esquillor s/n, 50018 – Zaragoza. Email de contacto: eromero@unizar.es*

INTRODUCCIÓN

La reacción de intercambio gas-agua ("water-gas shift" o WGS) se lleva a cabo industrialmente para la producción de hidrógeno a gran escala. Sin embargo, presenta un equilibrio termodinámico que limita la conversión de monóxido de carbono. Las pilas de tipo PEM (para dispositivos móviles) requieren niveles muy bajos de este gas puesto que es un veneno del Pt usado como catalizador en el ánodo. La posibilidad de desplazar el equilibrio de la reacción (mediante reactores de membrana selectiva a uno o varios de los productos) permitiría conseguir un mayor rendimiento en la eliminación de CO, con el consiguiente ahorro en etapas posteriores de purificación del hidrógeno. La elección del material que realiza la permeación selectiva es, por tanto, crucial. En este sentido, la unión de materiales poliméricos (con interesantes propiedades de permeación junto a su fácil procesabilidad) y de compuestos inorgánicos (que tienen asimismo buenas propiedades mecánicas y texturales) ha supuesto una mejora en selectividades en distintas mezclas de gases, manteniendo niveles relativamente altos de permeación [1]. Durante los últimos años se han venido descubriendo y estudiando numerosos compuestos porosos organometálicos estructurados (*Metal Organic Frameworks* o MOFs en inglés) [2], dentro de los cuales se podrían englobar a los ZIFs (*Zeolitic Imidazolate Frameworks*) [3], con topologías similares a las de algunas zeolitas conocidas. En este trabajo preliminar se han desarrollado diversos materiales aplicados a membranas híbridas polímero-material zeolítico, basados en los polímeros comerciales Matrimid® (poliimida) y UDEL® (polisulfona). Los materiales inorgánicos empleados han sido esferas de sílice mesoporosa ordenada y ZIF-8. Asimismo, se ha estudiado la reacción de intercambio de baja temperatura (LT WGS) en un reactor de lecho fijo convencional con catalizador comercial (producido por BASF) basado CuO-ZnO-Al_2O_3. Se ha desarrollado un programa para simular tanto un reactor de lecho fijo como uno de membrana permeable. La cinética para la reacción fue obtenida de Koryabkina *et al.* [4].

EXPERIMENTAL

Se han preparado membranas mixtas mediante disolución del polímero comercial (Matrimid® o Udel) y del material organometálico (0, 4, 8 y 16 % en peso de ZIF-8) o inorgánico (8 % en peso de esferas de sílice con la estructura tipo MCM-41) previamente disuelto en cloroformo [1]. Las disoluciones se agitaron convenientemente en ultrasonidos y se vertieron en placas petri para su secado en estufa de vacío. Las muestras se caracterizaron mediante microscopía óptica, microscopía electrónica de

barrido (SEM) y difracción de rayos X (XRD). La planta de reacción se montó expresamente para este estudio, contando con un cromatógrafo de gases acoplado. El reactor de lecho fijo es un tubo de vidrio donde se coloca la muestra de catalizador (100 mg). Se trabajó a diferentes temperaturas (entre 150 y 225 ºC) y relaciones vapor de agua/gas seco (2 % CO, 20 % CO_2, 78 % H_2) (entre 0,3 y 0,5).

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

En el presente estudio preliminar se han sintetizado y caracterizado las diferentes membranas híbridas, mostrando propiedades texturales y funcionales satisfactorias para su uso en permeación selectiva. En la Figura 1 (derecha) se puede apreciar la homogeneidad y la buena incorporación del ZIF-8 a la polisulfona UDEL®, no mostrándose segregación ni aglomeraciones significativas (al contrario de lo ocurrido al incorporar un 6 % de ZIF-8 a la poliimida Matrimid® (izquierda)). Asimismo, se estudió la reacción WGS en lecho fijo, comparando la actividad del catalizador comercial con los resultados de la simulación, mostrando un aceptable acuerdo.

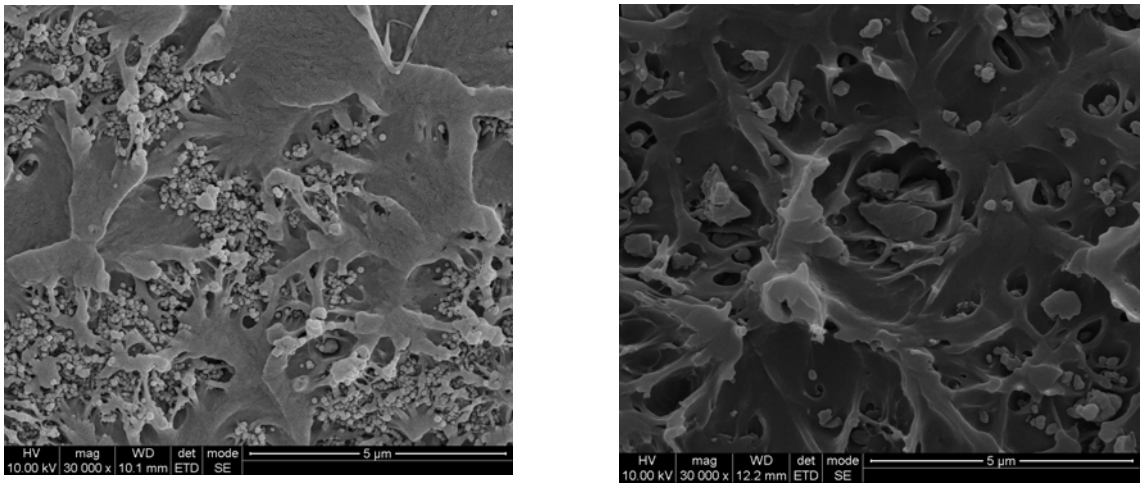


Figura 1. Fotografías de microscopio electrónico de barrido (SEM) de secciones transversales algunas membranas preparadas. Izquierda: Matrimid® con un 6 % de ZIF-8. Derecha: UDEL® con un 8 % de ZIF-8.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece la financiación del Ministerio de Ciencia e Innovación español (Proyecto MAT2010-15870)

BIBLIOGRAFÍA

[1] B. Zornoza, O. Esekhile, W.J. Koros, C. Tellez, J. Coronas, *Separ. Purif. Technology* 77 (2011) 137.
[2] O.M. Yaghi, M. O'Keeffe, N.W. Ockwig, H.K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* 423 (2003) 705.
[3] K.S. Park, Z. Ni, A.P. Cote, J.Y. Choi, R.D. Huang, F.J. Uribe-Romo, H.K. Chae, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, Proc. Nat. Acad. Sci. Unit. Stat. Amer. 103 (2006) 10186.
[4] N.A. Koryabkina, A.A. Phatak, W.F. Ruettinger, R.J. Farrauto, F.H. Ribeiro, *J. Catal.* 217 (2003) 233.

PERVAPORACIÓN DE MEZCLAS DE AGUA Y ALCOHOL CON MEMBRANAS POLÍMERO/MATERIALES INORGÁNICOS NANOPOROSOS

F. Andrés, C. Casado*, C. Téllez, J. Coronas

Dpto. de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Instituto de Nanociencia de Aragón. Universidad de Zaragoza, C/Mariano Esquillor s/n Edificio I+D, 50018 Zaragoza

INTRODUCCIÓN

Los métodos convencionales de separación de líquidos (destilación, destilación extractiva) siempre han supuesto un elevado coste para la Industria Química. Esto ha llevado al desarrollo de tecnologías alternativas, como las membranas, para reducir costes, aumentar selectividad y mejorar la eficiencia energética [1]. Entre ellas, la pervaporación es una de las más sobresalientes, especialmente en procesos de deshidratación de disolventes orgánicos. Las características de la membrana determinan el comportamiento del proceso de separación. Puede ser de carácter hidrófilo, organófilo u organoselectivo y estar compuesta de materiales inorgánicos, orgánicos o una mezcla de ambos [1, 2]. Una aplicación de especial relevancia en la industria son los reactores de membranas, en los que la reacción tiene lugar en el lado de la capa activa de la membrana, la cual elimina uno de los componentes (por ejemplo, el agua en reacciones de esterificación), desplazando el equilibrio químico hacia mayores conversiones [2]. Este trabajo se centra, primero, en el estudio de la pervaporación de mezclas de agua y etanol utilizando para ello membranas poliméricas de quitosano e híbridas de quitosano y ETS-10 (un titanosilicato cristalino microporoso) y tiene como objetivo final el estudio de su integración en un reactor catalítico para procesos más complejos como la producción de bioetanol [3].

EXPERIMENTAL

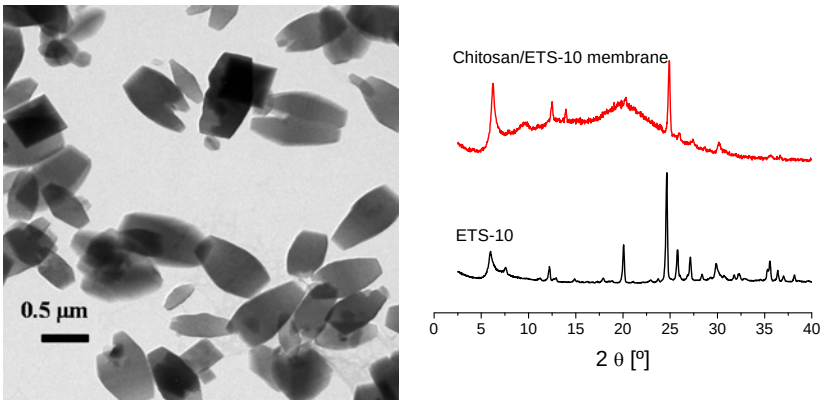
El trabajo experimental se realiza en una planta de pervaporación a escala de laboratorio. La alimentación se encuentra a temperatura ambiente y se lleva con una bomba peristáltica hasta el módulo de membrana, situado dentro de una estufa a la temperatura de operación, de modo que la temperatura en la cara activa de la membrana sea la deseada. La presión de permeado se mantiene a vacío, y el permeado se recoge en trampas de N_2 (l) para su pesada y análisis. Para caracterizar el comportamiento del proceso de pervaporación se utilizan dos parámetros básicos: el *flujo de permeado* ($kg/m^2 \cdot h$) y el *factor de separación*.

Los cristales de ETS-10 se prepararon mediante síntesis hidrotermal a 230 ºC [4] Se han preparado membranas de quitosano/ETS-10 en distintos porcentajes de carga (0, 5 y 10 % en peso), para comprobar cómo ésta influye en la resistencia mecánica y funcionamiento de la membrana.

RESULTADOS

Los cristales utilizados en la preparación de las membranas tienen un tamaño medio de 400 nm (Figura 1a). La figura 1b muestra los difractogramas de rayos X de

estos cristales y de una membrana mixta quitosano/ETS-10 con un 10% en peso de carga donde se observa que la carga inorgánica mantiene su estructura en el material mixto.



(a) **(b)**

Figura 1. (a) Imagen de TEM de los cristales de ETS-10 utilizados; (b) Difractograma de rayos X de cristales de ETS-10 y de una membrana de quitosano con 10 % en peso de ETS-10.

Se han estudiado diferentes variables que influyen en la pervaporación: la temperatura (temperatura ambiente (21 ºC), 35 y 50 ºC y la concentración de etanol y agua en la corriente de alimentación. Las diferentes mezclas utilizadas corresponden con 85, 90, 96 % de etanol en peso, la última de ellas es cercana al azeótropo de la mezcla.

Se pretende también estudiar las mejores membranas desde el punto de vista de factor de separación agua/etanol en la reacción de esterificación de un ácido orgánico en presencia del catalizador Amberlyst 15, una resina de intercambio iónico. El agua producto de esta reacción sería eliminada por la membrana hidrófila desarrollada, favoreciendo la velocidad y la conversión.

CONCLUSIONES

Se han preparado membranas para pervaporación utilizando el polímero natural quitosano, así como membranas de quitosano/ETS-10, y se han probado en la separación de agua y etanol a distintas temperaturas, mejorando la resistencia mecánica y las propiedades de transporte al aumentar la carga inorgánica a 5 y 10 % en peso.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación (MAT2010-15870) y al Gobierno de Aragón (PI035/09).

BIBLIOGRAFÍA

[1] P.D. Chapman, T. Oliveira, A.G. Livingston, K. Li, *J. Membr. Sci.* 318 (2008) 5.
[2] A. Jonquières, R. Clément, P. Lochon, J. Néel, M. Dresch, B. Chrétien, *J. Membr. Sci.* 206 (2002) 87.
[3] F. Lipnizki, *Desalination* 250 (2010) 1067.
[4] C. Casado, Z. Amghouz, J.R. García, K. Boulahya, J.M. González-Calbet, C.Tellez; J. Coronas, *Mater. Res. Bull.* 44 (2009) 1225.
[5] J. Shieh, R.Y.M. Huang, *J. Membr. Sci.* 127 (1997) 185.

REACCIÓN WGS A ESCALA BANCADA UTILIZANDO UN CATALIZADOR COMERCIAL CoMo: MODELO CINÉTICO

A.R. de la Osa[1], A. De Lucas[1], A. Romero[1], J.L. Valverde[1], P. Sánchez[1].

[1] *Chemical Engineering Deparment, Faculty of Chemistry, University of Castilla La Mancha, Avda. Camilo José Cela 12, 13071, Ciudad Real, Spain.*
AnaRaquel.Osa@uclm.es

INTRODUCCIÓN

La gasificación de carbón para producir una mezcla gaseosa de CO, CO_2, H_2O e H_2, es una tecnología que contribuye de manera importante a la economía del hidrógeno. La producción de hidrógeno a partir de los efluentes de la gasificación se incrementa mediante la reacción Water Gas Shift (WGSR). A pesar de que esta reacción se utiliza habitualmente en la industria, aún no se ha explorado detalladamente en las condiciones reales de operación derivadas del proceso de gasificación (alta temperatura y presión), aun suponiendo un escenario único para aumentar la producción de hidrógeno [1].

Industrialmente, en la reacción WGS se emplean catalizadores basados en Fe-Cr_2O_3 y Cu-ZnO, si bien, en el caso de operar con un gas de alimentación derivado del carbón, se requieren catalizadores de CoMo resistentes a los venenos de azufre [2]. La reacción WGS sobre catalizadores CoMo, ha sido ampliamente estudiada en condiciones de laboratorio, sin embargo hay pocos trabajos a escala de banco e industrial, ninguno de los cuales se relaciona con la cinética. Por este motivo, el objetivo de esta investigación fue encontrar un modelo cinético tipo Lagmuir-Hinshelwood-Hogen-Watson (LHHW) que reprodujera los resultados experimentales WGS obtenidos a escala bancada, utilizando un catalizador comercial CoMo activo en presencia de venenos de azufre.

EXPERIMENTAL

La experimentación se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo, fabricado en Inconel, de 1 m de longitud y 17,7 mm de diámetro, empleando un catalizador comercial resistente a las impurezas de azufre, basado en CoMo. Se operó a 19 bar, alimentando una corriente sintética de gas seco cuya composición viene fijada por la central témica de gasificación integrada en ciclo combinado de ELCOGAS (Puertollano, Ciudad Real). Se estudió un rango de temperaturas: 300-500ºC, GHSV: 2757-7877 h^{-1} y razón molar H_2O/CO: 2,4-4,7.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se ha desarrollado un modelo cinético que describe la reacción WGS, a escala bancada, sobre un catalizador comercial CoMo utilizando una corriente de alimentación de composición industrial. Se propuso una cinética en base a los mecanismos asociativo (A), oxidación directa (DO) y formación de especies formiato (FI) [3]. Los

modelos cinéticos se obtuvieron utilizando modelos tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson y la aproximación de estado estacionario para los productos intermedios de reacción. Los parámetros cinéticos se estimaron mediante regresión no lineal de los datos experimentales utilizando el algoritmo de Marquardt. Tras una discriminación preliminar de los tres modelos propuestos mediante los tests t y F, se observó la necesidad de reescribir las ecuaciones de reacción basándolas en un único parámetro, k_w. A partir de los parámetros cinéticos y estadísticos (Tabla 1) se concluyó que el modelo basado en el mecanismo de oxidación directa fue el que mejor predijo la formación de CO_2 en el rango de condiciones experimentales (alta presión y temperatura) establecidos. La Figura 1 muestra el excelente ajuste entre los resultados experimentales y teóricos predicho por este modelo.

Tabla 1. Parámetros modelo cinético basado en la oxidación directa.

Modelo WGS DO: R_{CO2}: k_w ($P_{CO}P_{H2O}/P_{H2}$-P_{CO2}/Kp)							
T (K)	Parámetros cinéticos y estadísticos				Otros		
	k_w (10^4) ($mmol.g_{cat}^{-1}.s^{-1}.bar^{-1}$)	tc	t-test	Fc/F-test	χ^2 (10^3)	Error Medio (%)	Ea ($kJ\ mol^{-1}$)
623	0,358	5,806	2,132	15689,1	3,193	16,5	84,7
673	1,248	27,076		59342,2	0,807	4,3	
723	3,598	33,279		32200,8	1,387	3,8	
773	8,454	40,404		31627,9	1,317	3,1	

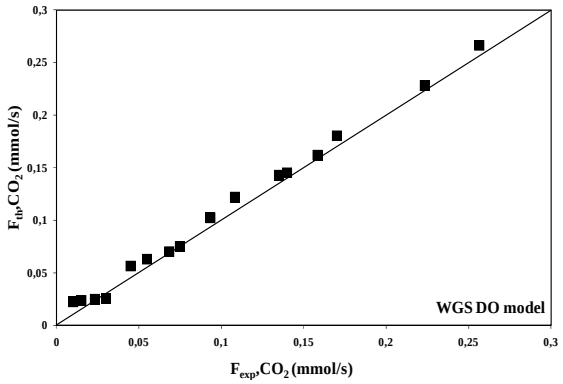


Figura 1. Comparación entre F_{CO2} experimental y calculado (modelo DO).

AGRADECIMIENTOS

Se agradece la financiación del Ministerio de Industria, Turismo y Comercio (Proyecto SINGULAR PSE 2:2005) y de la empresa ELCOGAS S.A.

BIBLIOGRAFÍA

[1] R. Killmer, K. Rothenberger, B.Howard, M. Ciocco, B. Morreale, R. Enick, F. Bustamante. Hydrogen, Fuel Cells, and Infrastructure Technologies. FY 2003 Progress Report.
[2] I.D. González, R.M. Navarro, M.C. Álvarez-Galván, F. Rosa, J.L.G. Fierro. Catal Commun 9 (2008) 1759-65.
[3] A. Nakhaei Pour, M. Reza Housaindokht, S. Faramarz Tayyari, J. Zarkesh. J. Nat. Gas Chem. 19(2010) 362–68.

SIMULACIÓN DE LA HIDRODECLORACIÓN DEL DICLOROMETANO CON CATALIZADOR PD USANDO LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD (DFT)

S. Omar, J. Palomar, L.M. Gómez-Sinero, M.A. Álvarez-Montero, M. Martin-Martinez, J.J. Rodriguez

Departamento de Química Física Aplicada, Sección de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid, 28049, España.
salama.omar@uam.es

INTRODUCCIÓN

El creciente interés y la extraordinaria importancia de la catálisis en el control medioambiental, es debido a las regulaciones cada vez más estrictas para la emisión de contaminantes. Para reducir el impacto ambiental de los procesos indústriales es necesario el desarrollo de catalizadores más activos, selectivos y estables [1]. La premisa fundamental para el diseño racional y competitivo de nuevos catalizadores es tener un sólido conocimiento sobre los factores que determinan su comportamiento. El gran esfuerzo en la caracterización de los materiales ha sido orientado a entender por qué dan lugar a una alta actividad de una reacción en particular. Los catalizadores de platino y paladio han sido generalmente utilizados en muchos productos químicos incluidos, las reacciones de oxidación e hidrogenación [2]. Entre estos estudios, está la hidrodecloración de compuestos orgánicos clorados usando como base el catalizador Pd y es una atractiva alternativa con respecto a la incineración de los desechos de la industria de cloro, desde el punto económico y medioambiental, según ha sido publicado por Gómez-Sainero y colaboradores [3, 4], como por ejemplo, la hidrodecloración del diclorometano (DCM), en fase gas.

El estudio teórico de la hidrodecloración (HDC) del compuesto diclorometano (DCM) con el catalizador de paladio en fase gas fue llevado a cabo a través de la teoría del funcional de la densidad (DFT), con el fin de lograr un mejor conocimiento del mecanismo de reacciones involucrados en el proceso de hidrodecloración y que constituye una tecnología emergente para el tratamiento de los contaminantes organoclorados. El análisis computacional al mismo tiempo ha considerado el efecto del tamaño del cluster, estado de oxidación y el spin de configuración del clúster Pd en la adsorción de H_2 y los reactivos DCM en la superficie del catalizador. Los cálculos mostraron que el fenómeno de la disociación del H_2 activado en clústers de Pd presenta una baja entalpía de adsorción. Además, la disociación parcial y total de los intermedios del DCM en la superficie de Pd a través de vías independientes fueron obtenidos por cálculos DFT. Cabe destacar que la adsorción disociativa de DCM en los sitios activos del Pd se produce a través de la ruptura de los enlaces C-Cl, promovida por la formación de nuevos enlaces C-Pd, lo que implica una alta entalpía de adsorción. Los resultados computacionales muestran también que el DCM puede ser molecularmente adsorbido en ambas especies Pd neutro y electro-deficiente. Sin embargo, la adsorción no disociativa de DCM en clúster Pd electro-deficiente es muy favorecida en materia de energía, con entalpías de adsorción (~ -50 kcal/mol) correspondientes a una adsorción química. Las evidencias teóricas presentadas, explican la desactivación del catalizador de Pd/CA como consecuencia de una intoxicación selectiva de los centros activos del Pd

electrodeficiente por los hidrocarburos clorados, en buen acuerdo con los resultados experimentales.

BIBLIOGRAFÍA

[1] R. A. Olsen, G. J. Kroes and E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* (1998), 2450-2459
[2] G. Kresse, *Phys. Rev. B*, (2000), 8295-8305
[3] Z. M. de Pedro, L. M. Gómez-Sainero, E. González-Serrano, J. J. Rodríguez, *Ind. Eng .Chem. Res.* (2006), 7760-7766.

[4] M. A. Álvarez-Montero, L. M. Gómez-Sainero, J. Juan-Juan, A. Linares-Solano, J. J. Rodriguez, *Chem. Eng. J.* (2010), 162, 599.

ESTUDIO ESTRUCTURAL DE LA DISTRIBUCIÓN DE ALUMINIO EN LAS ZEOLITAS NU-6(1) Y NU-6(2)

A. Galve, P. Gorgojo, N. Navascués, C. Casado, C. Téllez, J. Coronas

Instituto de Nanociencia de Aragón, C/ Mariano Esquillor s/n 50018 Zaragoza
agalve@unizar.es

INTRODUCCIÓN

Los materiaels laminares se han investigado ampliamente en los últimos años por sus particularidades cristalográficas y por su potencial para generar materiales deslaminados donde el acceso de las moléculas a su porosidad, desde el punto de vista de la adsorción y de la catálisis, fuera fácil. Varios de esos materiales se han deslaminado, como por ejemplo MCM-22P[1] y PREFER[2], obteniéndose ITQ-2 y ITQ-6, respectivamente. Existe por tanto un gran interés en estos materiales, ya que pueden ser buenos catalizadores y adsorbentes debido a su alta área superficial y fácil acceso a sus poros y sitios ácidos.

Nu-6(1) es una zeolita laminar descubierta a principio de la década de los 80[3]. A partir de esta zeolita, calcinándola, se obtiene la zeolita Nu-6(2). Se ha demostrado que esta zeolita tiene actividad catalítica en la reacción de hidrocraqueo de n-decano. También es posible hinchar esta zeolita con hexadeciltrimetil amonio (CTA^+) extrayéndolo posteriormente para obtener la zeolita deslaminada ITQ-18[4].

La estructura de estas dos zeolitas, Nu-6(1) y Nu-6(2), fue determinada por Zanardi y cols[5]. Las dos zeolitas están compuestas por pentasilos, teniendo la zeolita Nu-6(1) moléculas de 4,4´bipiridina entre las láminas. Esta amina habría actuado de agente director de estructura durante la síntesis. Al calcinar las láminas se unen produciendo anillos de seis miembros, dando lugar así a la Nu-6(2).

EXPERIMENTAL

Se sintetizó Nu-6(1) y Nu-6(2) con relaciones Si/Al = 24, 45, 90 e infinito. Las muestras se caracterizaron por difracción de rayos X en el sincrotón de Grenoble a una longitud de onda de 0.82637 Å. También se realizaron ^{27}Al RMN MAS y ^{29}Si RMN MAS que se deconvolucionaron en seis picos (atendiendo a la multiplicidad cristalográfica del silicio). Modelos de pura sílice se refinaron según datos de diferentes relación Si/Al. Se introdujo aluminio sustituyendo al silicio en las diferentes posiciociones del modelo y se refinó utilizando datos de Si/Al = 24. Se calculó la energía de formación de las estructuras obtenidas mediante el programa Materials Studio™.

RESULTADOS

El refinamiento no mostró diferencias importantes en los parámetros de celda para las diferentes relaciones Si/Al. Sin embargo, las simulaciones de la energía de formación mostraron una menor energía de formación cuando el aluminio se encuentra

en posición terminal. La deconvolución de ^{27}Al RMN en dos picos, con áreas relativas del 57% y 43%, permitió su asignación a posiciones Q^4 y Q^3, respectivamente.

En la figura 1 se pueden observar los resultados de ^{29}Si RMN para Nu-6(1) y Nu-6(2) con relación Si/Al = 45 junto con las deconvoluciones realizadas. No se obtuvo información sobre la distribución de aluminio entre las posiciones Q^3 y Q^4 a partir de los datos de ^{29}Si RMN

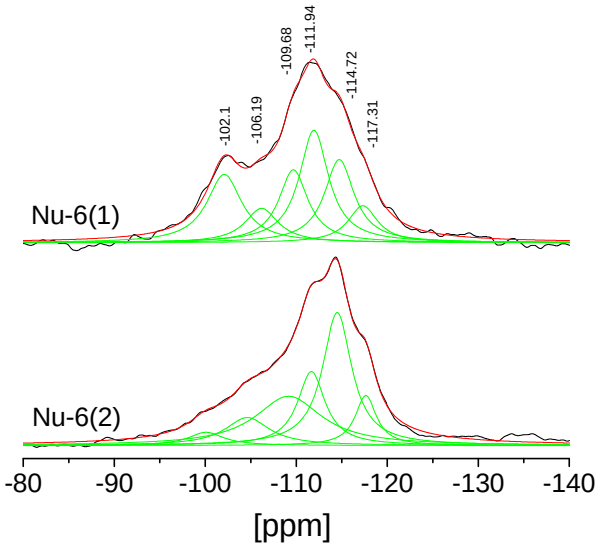


Figura 1:. ^{29}Si RMN junto con deconvolución de muestras de Nu-6(1) y Nu-6(2) con relación Si/Al=45

CONCLUSIONES

Las simulaciones de la energía de formación muestran que las posiciones terminales, próximas a las moléculas de amina presentes en las galerías de la Nu-6(1), son más probables para la incorporación de aluminio. ^{27}Al RMN indica que las posiciones Q^3 están favorecidas sobre las Q4 para la incorporación de aluminio en la estructura.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece la financiación del ministerio de ciencia e innovación español (MAT2007-61028). A.G. y P.G. también agradecen sus respectivas becas de los programas españoles FPI y FPU.

BIBLIOGRAFÍA

[1] A. Corma, V. Fornes, S. B. Pergher, T. L. M. Maesen, J. G. Buglass, Nature 396 (1998) 353
[2] A. Corma, U. Diaz, M. E. Domine, V. Fornes, J. Am. Chem. Soc. 122 (2000) 2804
[3] T.V. Whittam, US Pat. 4 397 825 (1983)
[4] A. Corma, V. Fornes, U. Diaz, Chem. Commun. 24 (2001) 2642
[5] S. Zanardi, A. Alberti, G. Cruciani, A. Corma, V. Fornes, M. Brunelli, *Angew.* Chem., Int. Ed. 43 (2004) 4933

CINÉTICA DE CRECIMIENTO DE NTCs ALINEADOS VERTICALMENTE MEDIANTE CCVD

F. Cazaña, N. Latorre, V. Martínez-Hansen, E. Romeo, C. Royo, A. Monzón

Universidad de Zaragoza, C/ Mariano Esquillor s/n 50018 Zaragoza, fcazana@unizar.es

INTRODUCCIÓN

En las últimas dos décadas los nanotubos de carbono (NTCs) están siendo muy estudiados debido a sus excelentes propiedades, lo que los sitúa como una de las piezas clave en el desarrollo de la nanociencia y nanotecnología [1].

Los NTCs se producen principalmente por tres métodos, siendo la descomposición catalítica de hidrocarburos, CO (CCVD) el que presenta mayor potencial de aplicación industrial [2]. Este método es más fácilmente escalable y presenta un consumo energético menor. Por otra parte, en los últimos años se han solventado buena parte de los problemas de formación de materiales carbonosos indeseados gracias al desarrollo de catalizadores selectivos [2].

Aunque la formación de los nanotubos de carbono vía CCVD ha sido un fenómeno muy estudiado en los últimos años, todavía no hay un acuerdo unánime sobre las etapas que constituyen el mecanismo de crecimiento de los NTCs. En este trabajo se presenta la aplicación de un modelo cinético desarrollado por nuestro grupo [3] que considera las principales etapas de formación y crecimiento de los NTCs: i) descomposición del hidrocarburo sobre la superficie de las nanopartículas; ii) carburización de la superficie metálica, fenómeno descrito por la función cinética de carburización, ψ_S, y por la constante del efecto autocatalítico, K_S; iii) difusión del carbón a través de las partículas metálicas o por la superficie; iv) formación de los NTCs mediante precipitación y extrusión de los átomos de carbono, fenómenos descritos por el parámetro j_{C0}; v) desactivación del catalizador por encapsulamiento de las partículas metálicas por coque, descrito por la función cinética de desactivación, ψ_d, y la función cinética de regeneración, ψ_r [3].

En este trabajo este modelo se ha aplicado al estudio del crecimiento de nanotubos alineados verticalmente (VA-SWNT) mediante descomposición catalítica de etanol sobre catalizadores modelo Co/SiO_2 [4].

EXPERIMENTAL

Los datos cinéticos se obtuvieron mediante "absorbacia óptica". Esta técnica permite medir la evolución del espesor de una capa de nanotubos de carbono alineados verticalmente (VA-SWNT) a partir de la absorbancia producida por dicha capa cuando se irradia con un láser, perpendicularmente al substrato, a una longitud de onda de 488 nm [4].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 muestra la evolución del crecimiento de los VA-SWNT en función de la presión parcial de etanol. Se observa que hay una presión parcial de etanol que

maximiza la producción. Este óptimo se debe a la competencia existente entre la producción de NTCs y el efecto de la desactivación, ya que al aumentar la cantidad de etanol aumenta la cantidad de átomos de carbono en la superficie metálica, lo que por un lado repercute en un aumento de la velocidad de crecimiento de los NTCs, pero por otro, favorece la deposición de coque.

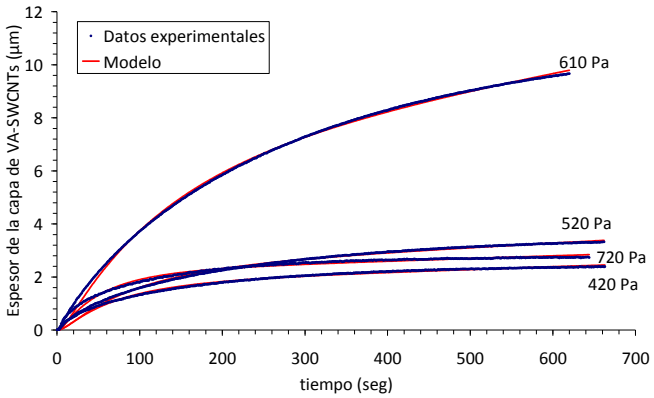


Figura 1. Evolución del espesor de los VA-SWNT con el tiempo en función de la presión parcial de etanol a una temperatura de reacción de 750 ºC.

La tabla 1 presenta los valores obtenidos de los parámetros cinéticos para diferentes presiones de etanol a una temperatura de 750 ºC. Se observa que el valor mayor de j_{C0} y el menor de Ψ_d se corresponden con el óptimo de presión parcial de etanol por lo mencionado anteriormente. Por último Ψ_d aumenta con la presión parcial de etanol debido a que una mayor cantidad de átomos de carbono favorecen la carburización.

Tabla1. Valor de los parámetros cinéticos para diferentes presiones parciales de etanol a una temperatura de reacción de 750 ºC

pEtanol (Pa)	j_{C0} (gC/gcat · min)	Ψ_S (s^{-1})	Ψ_d (s^{-1})
420	0.0311±0.0043	0.1141±0.0276	0.0160±0.0028
520	0.0316±0.0011	0.1029±0.0285	0.0122±0.0053
610	0.0599±0.0038	0.1200±0.0339	0.0080±0.0018
720	0.0492±0.0030	0.2000±0.0298	0.0213±0.0017

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el finaciamiento de MICINN – FEDER (Proyectos CTQ 2007 – 62545/PPQ y CTQ 2010 – 16132). También quieren agradecer al profesor S. Maruyama por el envío de los datos experimentales.

BIBLIOGRAFÍA

[1] M. Terrones, *Nature* 428 (2009) 845.

[2] D. E. Resasco,W. E. Álvarez, F. Pompeo, L. Balzano, J. E. Herrera, B. Kitiyanan, A. Borgna; *Journal of Nanoparticle Research* 4 (2002), 131.

[3] N. Latorre, E. Romeo, F. Cazaña, T. Ubieto, C. Royo, J.J. Villacampa, A. Monzón, *Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010) 4773.

[4] S. Maruyama, E. Einarsson, Y. Murakami, T. Edamura; *Chemical Physics Letters* 403 (2005), 320.

OXIDACIÓN DE METANO CON CATALIZADORES BASADOS EN PALADIO MEDIANTE PROMOCIÓN ELECTROQUÍMICA

C. Jiménez-Borja[a], S. Brosda[b], F. Matei[c], M. Makri[b], B. Delgado[a], F. Sapountzi[b], F. Dorado[a], C. G. Vayenas[b], J. L. Valverde[a]

[a] Department of Chemical Engineering, UCLM, Avda. Camilo José Cela 12, 13071 Ciudad Real, Spain, Fax: +34-926 295256; Tel: +34-926 295300
[b] Department of Chemical Engineering, University of Patras, Caratheodory St1 , GR-26504 Patras, Greece, Tel: +030-2610-997269; Fax: +30-2610-997576
[c] Faculty of Petroleum Refining and Petrochemistry, Petroleum - Gas University of Ploiesti, 39 Bucuresti Bd, 100680, Ploiesti, Romania, Tel: +40-244.573 171
Email de contacto: Carmen.JBorja@uclm.es

INTRODUCCIÓN

La velocidad de reacción catalítica que ocurre sobre una película catalítica depositada sobre un electrolito sólido puede ser reversiblemente modificada mediante la aplicación in-situ de pequeños potenciales o corrientes eléctricas entre el catalizador y un contraelectrodo. Este efecto de modificación no faradaica de la actividad catalítica (Efecto NEMCA) o promoción electroquímica de la catálisis (EPOC) fue descubierto y desarrollado por el grupo del profesor C. Vayenas y ha sido estudiado en los últimos años en una gran variedad de reacciones catalíticas [1]. En el caso de la oxidación de metano, se han observado significantes cambios en la velocidad de reacción inducidos electroquímicamente, pero tan sólo a temperaturas mayores de 400 ºC y en condiciones estequiométricas o ligeramente reductoras.

El objetivo del presente trabajo fue estudiar la oxidación de metano sobre catalizadores de paladio utilizando el fenómeno de la promoción electroquímica en condiciones de exceso de oxígeno así como descender la temperatura de trabajo en vistas a la aplicación de la obtención de energía en turbinas de gas natural. Tres principales rutas han sido investigadas, (a) uso de películas catalíticas de Pd altamente activas, (b) la adición de ceria como soporte que mejore las propiedades catalíticas del Pd y (c) la alimentación de pequeñas concentraciones de etileno para la activación de la combustión de metano.

EXPERIMENTAL

Como catalizadores electroquímicos se han utilizado Pd/YSZ/Au y Pd/CeO_2/YSZ/Au donde la capa catalítica de paladio ha sido depositada mediante las técnicas de descomposición de pasta orgánica e impregnación de una disolución de $[Pd(NH_3)_4](NO_3)_2$ mientras que para la intercapa de ceria, la técnica utilizada fue la impregnación de $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$. El electrolito sólido utilizado fue óxido de zirconio estabilizado con itria, YSZ. El contraelectrodo y electrodo de referencia fueron depositados mediante descomposición de pasta orgánica de oro. Los experimentos catalíticos y electrocatalíticos se realizaron en un reactor de cámara sencilla [2]. El análisis de gases fue realizado mediante un infrarrojo de CO_2/CO y un microcromatógrafo de gases. La polarización del catalizador se llevó a cabo mediante un potenciostato galvanostato.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En primer lugar se demostró mediante curvas "light off" en la combustión de metano que los catalizadores de Pd preparados mediante impregnación eran más activos que los preparados por deposición de pasta (Fig. 1). Esto es debido al menor tamaño de partícula que presentaba el paladio como se observó mediante refinamiento Rietveld de las medidas de DRX de los catalizadores. Mediante micrografías SEM se puso de manifiesto que las películas impregnadas tenían mejor adherencia con el soporte y mayor porosidad lo que favorecía la migración de las especies promotoras. Asimismo, se demostró que la adición de una capa de ceria entre el paladio y el electrolito sólido disminuye en más de 50 ºC la temperatura de la curva "light off". Esto es debido a la capacidad de almacenamiento de oxígeno que presenta la ceria que favorece el proceso de reoxidación de Pd, obteniéndose una mayor cantidad de PdO (fase activa para esta reacción).

Por otro lado, se observó que la adición de etileno mejoraba la velocidad de oxidación del metano y permitió la promoción electroquímica de dicha reacción a temperaturas de 350 ºC. La figura 2 muestra una transición potenciostática en la que el catalizador de Pd era expuesto a una mezcla de metano/oxígeno con una pequeña cantidad de etileno. La aplicación de un potencial positivo permitió un incremento lento pero significante (1800%) de la velocidad de reacción del metano.

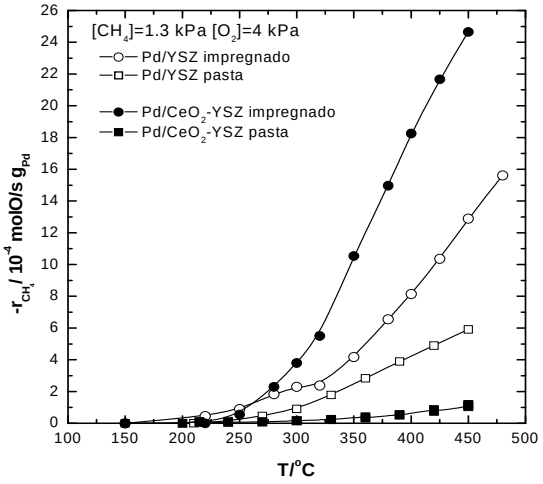


Figura 1. Efecto de la T en la combustión de metano para catalizadores basados en Pd.

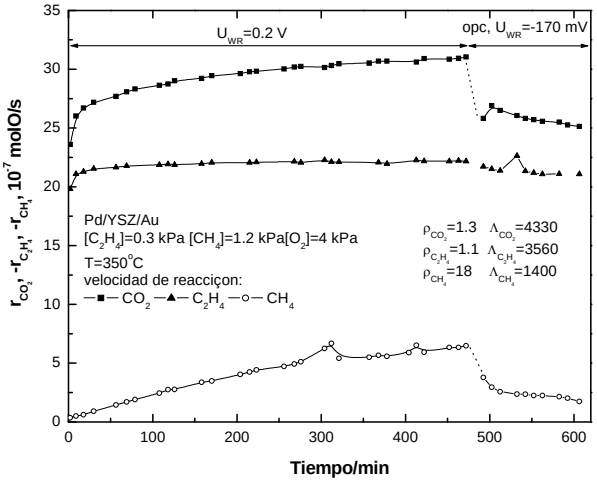


Figura 2. Efecto de la aplicación de potencial en la velocidad de reacción para un catalizador de Pd impregnado.

BIBLIOGRAFÍA

[1] C.G. Vayenas, S. Bebelis, C. Pliangos, S. Brosda and D. Tsiplakides, Electrochemical Activation of Catalysis:Promotion, Electrochemical Promotion and Metal-Support Interactions, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2001.

[2] C.Jiménez-Borja F. Dorado, A. de Lucas-Consuegra, J.M. García Vargas, J.L.Valverde, Catal. Today 146 (2009) 326.

OXIDACIÓN PARCIAL DE METANO A GAS DE SÍNTESIS SOBRE CATALIZADORES DE NÍQUEL

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

Grupo de Tecnologías Químicas para la Sostenibilidad Ambiental, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco/EHU, Apartado 644, 48080 Bilbao.
E-mail: ruben.lopez@ehu.es, Tlfno: 94-6015985; Fax: 94-6015963

INTRODUCCIÓN

La oxidación parcial de metano ($CH_4+1/2O_2 \rightarrow CO+2H_2$) ofrece numerosas ventajas con respecto a los procesos de reformado convencionales en términos de rendimiento intrínseco, simplicidad operacional, menor demanda energética y obtención de mezclas H_2/CO de baja relación utilizables para la producción de metanol y combustibles sintéticos. Los catalizadores de metales nobles (Pt,Rh) generalmente presentan el mejor comportamiento en el proceso con una buena estabilidad. Sin embargo, el alto coste y la limitada disponibilidad de este tipo de catalizadores exigen el desarrollo de catalizadores alternativos, siendo los catalizadores de níquel los candidatos más prometedores [1]. En este trabajo se presenta un estudio comparativo del rendimiento de una serie de catalizadores de níquel, tanto soportados como másicos, y un catalizador de platino comercial.

EXPERIMENTAL

Los catalizadores han sido preparados mediante el método de impregnación húmeda utilizando $Ni(CH_3\text{-}COO)_2{\cdot}4H_2O$ (Aldrich) como precursor y γ-Al_2O_3 (Saint-Gobain, 133 $m^2\ g^{-1}$) como soporte. Los contenidos metálicos son 12 y 15% en peso. El catalizador comercial 1%Pt/Al_2O_3 (72 $m^2\ g^{-1}$) ha sido suministrado por Aldrich. Las muestras han sido calcinadas a 850 ºC en aire durante 4 horas. También se ha preparado un catalizador másico de níquel en forma de $NiAl_2O_4$ a partir de una disolución de $Ni(CH_3\text{-}COO)_2{\cdot}4H_2O$ y de $Al(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$ (Fluka), en una relación molar de 2:1. Tras una etapa de secado el aluminato se ha obtenido por reacción en estado sólido a 850 ºC en aire durante 4 horas. Los ensayos de actividad se han llevado a cabo en una unidad de reacción automatizada de lecho fijo a presión atmosférica. La alimentación está constituida por una mezcla gaseosa (400 ml min^{-1}) de 10%CH_4 con una relación CH_4/O_2=2 y nitrógeno a balance. Se han empleado 500 mg de catalizador (0,3-0,5 mm) diluido 1:1 en cuarzo. El intervalo de temperatura estudiado es 200-850 ºC. Previamente el catalizador es reducido *in situ* a 850 ºC durante 2 h con una corriente de 5%H_2/N_2 (200 ml min^{-1}). El análisis de los productos se ha realizado mediante cromatografía de gases con detector de conductividad térmica.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tras un primer ciclo de reacción todos los catalizadores experimentan una cierta pérdida, relativamente reducida, de actividad para alcanzar un comportamiento estacionario en ciclos sucesivos (hasta ocho). Asimismo se ha comprobado que la activación óptima de las muestras requiere una etapa de pre-reducción posterior a la

calcinación. De hecho, cuando los catalizadores se activan mediante calcinación exclusivamente se aprecia que los niveles de conversión, inicialmente menores, mejoran paulatinamente tras varios ciclos de reacción. Este comportamiento corresponde a una reducción gradual del catalizador en la mezcla de reacción de carácter reductor hasta alcanzar el mismo estado que el catalizador reducido *in situ*.

La Figura 1 incluye la evolución de la conversión con la temperatura en el segundo ciclo de reacción. El catalizador de referencia de platino presenta un comportamiento más activo que 12%Ni/Al_2O_3 a bajas temperaturas (70% conversión frente a 20% a 700 ºC) pero esta tendencia se invierte a partir de 750 ºC. No obstante, el catalizador 15%Ni/Al_2O_3 muestra un mejor rendimiento en prácticamente todo el intervalo de temperatura (80% conversión a 650 ºC) Por otra parte, las contribuciones de la reacción homogénea y en presencia de alúmina pueden considerarse despreciables.

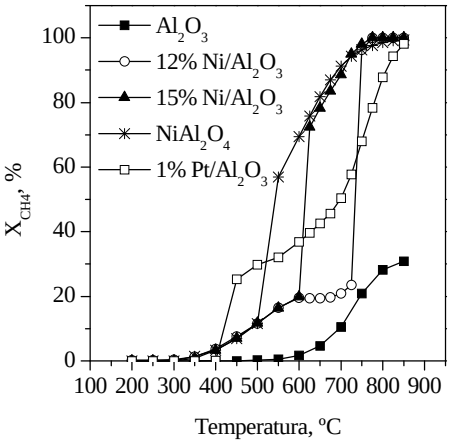


Figura 1. Actividad de los catalizadores estudiados.

La caracterización mediante difracción de rayos X y reducibilidad a temperatura programada con H_2 de los catalizadores de níquel indica que existe una fuerte interacción entre la fase metálica y el soporte que da lugar a la formación de la espinela $NiAl_2O_4$. De este modo, en el catalizador 15%Ni/Al_2O_3 coexisten cristales de NiO no incorporados (de fácil reducción a 350-450 ºC) junto con la espinela (que se reduce a 800-900 ºC) y el soporte no reaccionado. En cambio para el catalizador 12%Ni/Al_2O_3 no se observa una presencia significativa de NiO. Con objeto de establecer la naturaleza de la fase activa de níquel se ha analizado la actividad en la reacción de una espinela sintetizada. Los resultados revelan que ésta (con un contenido de Ni de 33%, 58 m^2 g^{-1}) es altamente activa, superando los niveles de conversión del catalizador 15%Ni/Al_2O_3 a bajas temperaturas. Este comportamiento sugiere la formación de $NiAl_2O_4$, parcialmente reducible a 850 ºC, en los catalizadores soportados resulta beneficiosa desde el punto de vista catalítico.

Por otra parte, y en base a la distribución de productos se propone que el proceso global de reformado se inicia con la oxidación completa del CH_4 para dar CO_2 y H_2O (productos mayoritarios a bajas temperaturas, 500-600 ºC). A continuación, el CH_4 restante reacciona con el CO_2 y H_2O para producir CO y H_2. A partir de 700-800 ºC (conversión >90%) se alcanza una relación de H_2/CO=2 [2].

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer el apoyo económico al Ministerio de Ciencia e Innovación (CTQ2010-16752/PPQ) y al Gobierno Vasco (SAIOTEK S-PE10UN75, Ayuda BFI-2010-121).

BIBLIOGRAFÍA

[1] H. Özdemir, M.A. Faruk Öksüzömer, M. Ali Gürkaynak, *Int. J. Hydrog. Energy* 35 (2010) 12147.

[2] F. de A. Silva, J.A.C. Ruiz, K.R. de Souza, J.M.C. Bueno, L.V. Mattos, F.B. Noronha, C.E. Hori, *Appl. Catal. A: General* 364 (2009) 122.

PD SOPORTADO SOBRE MATERIALES NANO-ESTRUCTURADOS COMO CATALIZADORES EFICIENTES EN REACCIONES DE HYDROGENACIÓN SELECTIVA

M. E. Domine[1], M. C. Hernández-Soto[1], S. Valencia[1], Y. Pérez [2]

[1] *Instituto de Tecnología Química (UPV – CSIC), Avda. Los Naranjos s/n, 46022, Valencia, España – E-mail: mdomine@itq.upv.es*
[2] *Universidad Rey Juan Carlos, Tulipán s/n, 28933, Móstoles, Madrid, España*

INTRODUCCIÓN

Los catalizadores de Pd son ampliamente utilizados en distintas reacciones de hidrogenación selectiva de compuestos orgánicos, entre las cuales se pueden destacar la reducción de alquenos, de aldehídos α,β-insaturados, y de iminas [1], entre otras. Recientemente, hemos reportado el uso de Pd soportado sobre MgO, CaO, TiO_2, y también γ-Al_2O_3, como catalizadores activos y selectivos en el proceso de aminación reductiva de cetonas en condiciones suaves de reacción [2]. Además, se ha demostrado que materiales del tipo Pd/MgO son capaces de catalizar la N-alquilación de alcoholes a través de reacciones de deshidrogenación / condensación / deshidratación / reducción que transcurren en una sola etapa y en ausencia de hidrógeno [3]. En todos estos casos es fundamental el control del tamaño de partícula del metal durante la síntesis del material catalítico, así como también el tipo de soporte utilizado, incluyendo morfología, área superficial, y propiedades ácido/base y de adsorción [2,3].

En este trabajo presentamos el estudio del efecto del precursor de Pd, así como la influencia de la variación de la morfología, estructura y propiedades ácido/base de los soportes utilizados en la síntesis de catalizadores basados en nano-partículas de Pd soportadas sobre materiales estructurados del tipo alumino-silicatos (i.e. zeolita Beta) y alúmina (γ-Al_2O_3). La actividad catalítica de estos materiales se ha evaluado en dos reacciones de hidrogenación selectiva: i) la aminación reductiva de ciclohexanona con aminas para la obtención de aminas sustituidas, y ii) la reducción de cinamaldehído a hidrocinamaldehído. Los resultados obtenidos permitirán la optimización de la síntesis de estos catalizadores de Pd multi-funcionales para su aplicación en reacciones consecutivas o en cascada que incluyan alguna etapa de hidrogenación selectiva [2,3].

EXPERIMENTAL

Preparación de los catalizadores: Los soportes γ-Al_2O_3 y zeolitas Beta fueron preparados según las metodologías descritas en [4,5]. También se utilizó Al_2O_3 comercial (Aldrich) para comparar. El Pd se incorporó en los materiales por impregnación a volumen incipiente [precursores: $Pd(NH_3)_4Cl_2{\cdot}6H_2O$, $Pd(NH_3)_4(NO_3)_2$ y $Pd(NO_3)_2$], e impregnación húmeda con CH_2Cl_2 [precursores: $PdCl_2$ y $Pd(acac)_2$]. Los materiales fueron caracterizados (XRD, TEM, ICP, adsorción de N_2, etc.), y luego calcinados (Temp. ≥500 ºC) y activados en atmósfera de H_2 a 350 ºC previo a su uso.

Experimentos catalíticos: Las reacciones se realizaron en micro-reactores (2.5ml, cierre hermético) con agitador magnético y control de presión con entrada/salida para gases

y/o líquidos. En la hidrogenación de cinamaldehído se emplearon cinamaldehído (0.1g), tolueno (1.0 g) y el catalizador (0.015 g) a 60 ºC y 5 bares de presión de H_2. Para la aminación reductiva se utilizaron ciclohexanona (6 mmol), piperidina (6 mmol) y el catalizador (0.03 g) a 100 ºC y 5 bares de presión de H_2. Los productos de reacción fueron analizados por GC e identificados mediante GC-MS.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 1 se resumen los resultados más relevantes obtenidos en las hidrogenaciones selectivas con los catalizadores Pd/Al_2O_3, Pd/Si-Beta y Pd/Al-Beta, comparando con los obtenidos para 5%Pd/Al_2O_3 comercial. Los mejores rendimientos a hidro-cinamaldehído para las muestras de Pd/Al_2O_3 se alcanzaron con los precursores $Pd(NH_3)_4(NO_3)_2$ y $Pd(NO_3)_2$, observándose una tendencia similar para estos catalizadores en las reacciones de aminación reductiva. Con las muestras Pd/Si-Beta, el precursor $Pd(NH_3)_4(NO_3)_2$ ofrece los mejores resultados en ambas procesos reductivos, con una distribución homogénea de las nano-partículas de Pd (diam.≈7-8nm). Finalmente, la presencia de Al en la zeolita disminuye conversiones y selectividades hacia los productos deseados. Para estas muestras se demostrará que el uso de otros precursores y una metodología distinta de incorporación del Pd permiten obtener catalizadores más eficientes.

Tabla 1. Actividad catalítica de catalizadores Pd/Al_2O_3, Pd/Si-Beta y Pd/Al-Beta en reacciones de hidrogenación selectiva (Tiempo de reacción = 7 hs.).

Catalizador	Pd (%P/P)	Precursor	Hidrogenación de cinamaldehído[a]		Aminación reductiva de ciclohexanona[b]	
			Conversión	Select.[c]	Conversión	Select.[d]
Pd/Al_2O_3	1.7	$Pd(NH_3)_4Cl_2{\cdot}6H_2O$	100	64	55	97
	1.0	$PdCl_2$	100	77	42	95
	1.9	$Pd(NH_3)_4Cl_2(NO_3)_2$	100	94	65	91
	1.2	$Pd(NO_3)_2$	100	93	66	95
	1.3	$Pd(acac)_2$	100	93	44	83
Pd/Si-Beta	0.5	$Pd(NH_3)_4Cl_2{\cdot}6H_2O$	44	95	4	31
Pd/Si-Beta	1.2	$Pd(NH_3)_4(NO_3)_2$	100	90	35	88
Pd/Al-Beta	1.25	$Pd(NH_3)_4Cl_2{\cdot}6H_2O$	40	55	23	67
Pd/Al_2O_3[e]	5.0	---	88	85	80	98

a- A 60 ºC y P_{H2} = 5 bares.- b- A 100 ºC y P_{H2} = 5 bares.- c- Selectividad (% Mol.) al hidro-cinamaldehído.- d- Selectividad (% Mol.) a la amina terciaria.- e- Muestra comercial (Aldrich).-

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación recibida del Ministerio de Ciencia e Innovación de España (Proy. CTQ-2008-06446) y del CSIC (PIE-200980I063).

BIBLIOGRAFÍA

[1] A. Cabiac, T. Cacciaguera, P. Trens, R. Durand, G. Delahay, A. Medevielle, D. Plée, B. Coq, *Appl. Catal. A: Gral.* 230 (2002) 271.
[2] M. E. Domine, M. C. Hernández-Soto, Y. Pérez, *Catal. Today* 159 (2011) 2.
[3] A. Corma, T. Ródenas, M. J. Sabater, *Chem. Eur. J.* 16 (2010) 254.
[4] T. F. Baumann, A. E. Gash, S. C. Chinn, A. M. Sawvel, R. S. Maxwell, J. H. Satcher, *Chem. Mater.* 17 (2005) 395.
[5] A. Corma, M. E. Domine, S. Valencia, *J. Catal.* 215 (2003) 294.

PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE BIOGÁS MEDIANTE ÓXIDOS METÁLICOS CON PROPIEDADES REDOX EN LECHO FIJO

J. Berenguer, J. Plou, E. Romero, P. Duran, J. Herguido, J.A. Peña

Grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG)
Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (i3A), Universidad de Zaragoza
Mariano Esquillor, s/n Ed. "I+D+i"; 50018, Zaragoza.
email: jap@unizar.es

INTRODUCCIÓN

El biogás constituye una alternativa energética viable en zonas de gran concentración de residuos orgánicos (como los urbanos o los agroganaderos). Una característica interesante del biogás es que uno de sus componentes (CH_4), contiene una cantidad nada despreciable de hidrógeno [1]. Dado que este último se ha postulado como un posible vector energético para el futuro, podría resultar interesante aprovechar el biogás para la obtención del mismo. Con este fin se ha pensado utilizar sólidos con propiedades redox que sean reducidos *in situ*, bien por el metano directamente, bien por el hidrógeno producido en su descomposición, o bien por el generado durante el reformado de metano con CO_2 [2]. En una etapa siguiente, el sólido reducido se reoxidaría mediante vapor de agua, generando como único producto hidrógeno puro (tras condensación del vapor de agua restante). El proceso tendría un antecedente directo en el "*steam-iron*", utilizado a principios del siglo XX para generar el hidrógeno de los dirigibles [3]. En este campo, estudios previos han permitido modificar el óxido de hierro base [4] con pequeñas cantidades de aditivos, mejorando considerablemente su estabilidad y manteniendo una alta actividad [5].

Como catalizadores típicos para el reformado seco, cabe destacar por su actividad los basados en níquel [6]. Sin embargo, el principal inconveniente del reformado con CO_2 es la eventual formación de coque. Se han investigado distintas estrategias para disminuirlo, en especial la presencia de soportes con alta transferencia de oxígeno, como los basados en el sistema ZrO_2-CeO_2 [7].

En este trabajo se ha intentado conjugar las propiedades catalíticas del níquel, junto a las propiedades redox del óxido de hierro mejorado, con el objetivo de aprovechar el contenido en metano y dióxido de carbono del biogás.

EXPERIMENTAL

El sólido empleado es una mezcla (50 % en peso) de óxido de níquel y óxido ternario (Fe, Al y Ce) [5]. Éste último fue preparado mediante un método sol-gel (citratos) [8]. Las medidas han sido realizadas en un reactor de lecho fijo sin perfiles apreciables de temperatura, a 700 ºC, presión atmosférica y una mezcla equimolar de metano y CO_2 (diluidos al 75% en Ar).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra los resultados obtenidos al someter a dos sólidos a una mezcla reactiva de composición similar a la de un biogás desulfurado, a una temperatura de 700 ºC. La conversión de metano disminuye mucho más apreciablemente en el óxido de níquel puro que en la mezcla de óxidos, manteniendo éste su actividad durante mucho más tiempo, y prácticamente doblando la conversión de metano transcurridos 300 minutos. Muy probablemente este fenómeno está vinculado a la sinterización del níquel metálico, y a la deposición de coque sobre la superficie. Estos fenómenos no parecen afectar de forma tan ostensible en el caso de la mezcla de óxidos. Similar comportamiento, aunque no tan pronunciado, muestra la selectividad para la producción de hidrógeno.

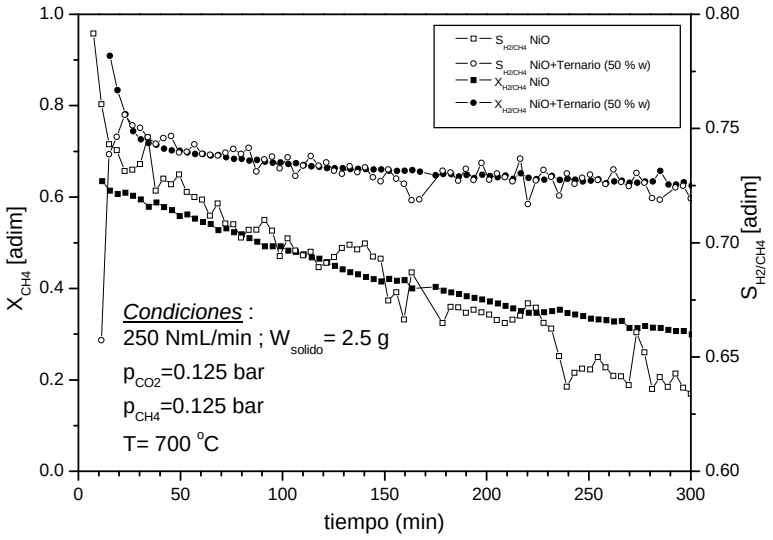


Figura 1.- Perfiles de conversión de metano y selectividad a hidrógeno.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación ha sido financiada mediante el proyecto ENE2010-16789 del MICINN.

BIBLIOGRAFÍA

[1] D. Deublein, A. Steinhauser, „*Biogas from Waste and Renewable Sources: An Introduction*“, Wiley VCH, Weinheim (2008).
[2] M.C.J. Bradford, M.A. Vannice, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 41 (1999) 1-42.
[3] K. Otsuka, A. Mito, S. Takenaka, I. Yamanaka, *Int. J. Hydrogen Energy*, 26 (2001) 191-194.
[4] J.A. Peña, E. Lorente, E. Romero, J. Herguido, *Catal. Today*, 116 (2006) 439-444.
[5] P. Duran, E. Romero, J. Herguido, J.A. Peña, Proc. I Simposium Iberico de hidrogeno, pilas de combustible y baterias avanzadas (HYCELTEC), Bilbao (Spain) 2008.
[6] J.R. Rostrup-Nielsen, J.-H. Bak-Hansen, *J. Catal.*, 144 (1993) 38-49.
[7] J.A. Montoya, E. Romero-Pascual, P. Del Angel, A. Monzon, *Catal. Today*, 63 (2000) 71-85.
[8] P. Ciambelli, S. Cimino, G. Lasorella, L. Lisi, S. De Rossi, M. Faticanti, G. Minelli, P. Porta, *Appl. Catal. B:Environ.*, 37, pp. 231-241, 2002.

ESTUDIO IN-SITU DE UN CATALIZADOR INVERSO CeO_2/CuO DURANTE LA REACCIÓN DE DESPLAZAMIENTO DEL GAS DE AGUA

A. López [1], L. Barrio [1], G. Zhou [2], R. Si [2], J.C. Hanson [2], J.A. Rodríguez [2], A. Martínez-Arias [1]

[1] *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/ Marie Curie 2, Campus de Cantoblanco, 28049, Madrid.*
[2] *Department of Chemistry, Brookhaven National Laboratory, Upton, New York 11973.*
@: alcamara@icp.csic.es

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la mayor parte del hidrógeno que se produce proviene de procesos de reformado de hidrocarburos [1]. El alto contenido en CO (1-10 %) tras dicho reformado hace que el uso de este H_2 en sistemas de pilas de combustible sea inviable debido a la desactivación que este CO produce sobre los electrodos de Pt típicamente empleados [2]. La reacción de desplazamiento del gas de agua (WGS, Water Gas Shift) es un proceso fundamental para la obtención/purificación del H_2 proveniente de reformado, ya que no solamente elimina CO, sino que además genera hidrógeno extra ($CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$) [3].

Los catalizadores basados en combinaciones entre Cu y CeO_2 han mostrado buenas propiedades para su uso en la reacción de WGS, aceptándose de forma general que la fase activa consiste en sitios de Cu metálico [4]; sin embargo, el soporte de ceria también jugaría un papel fundamental en el mecanismo de reacción gracias principalmente a su capacidad rédox. Recientemente se han desarrollado sistemas inversos donde partículas nanométricas de CeO_2 se soportan sobre partículas más grandes de CuO. Estos sistemas han mostrado excelentes propiedades catalíticas, superiores incluso a los sistemas tradicionales, tanto para WGS [5] como para la oxidación preferencial de CO (CO-PROX) [6].

En este contexto, el trabajo analiza el comportamiento de un catalizador inverso CeO_2/CuO bajo condiciones de reacción WGS empleando técnicas de caracterización in-situ basadas en radiación sincrotrón.

EXPERIMENTAL

El catalizador CeO_2/CuO se preparó mediante un método de microemulsiones inversas, según se detalla en [6]; el precursor resultante se calcinó en aire a 500 ºC.

Se hizo pasar una corriente de 10 ml/min, con un 1% CO (He) y relación H_2O/CO de 3, a través de un reactor tubular de 1 mm de diámetro cargado con aprox. 5 mg de catalizador. Las medidas de difracción o absorción de rayos X se realizaron de forma continua mientras transcurría la reacción; la monitorización de los gases de salida se realizó mediante un espectrómetro de masas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El catalizador inverso de partida se analizó mediante difracción de rayos X, observándose solamente picos correspondientes a fases de CuO y CeO_2, con una concentración molar de CuO del 55%. Los tamaños de cristal medios, obtenidos mediante la ecuación de Scherrer, fueron de 10.4 y 4.4 Å para CuO y CeO_2, respectivamente. La configuración inversa del catalizador se ha demostrado mediante microscopía electrónica de transmisión.

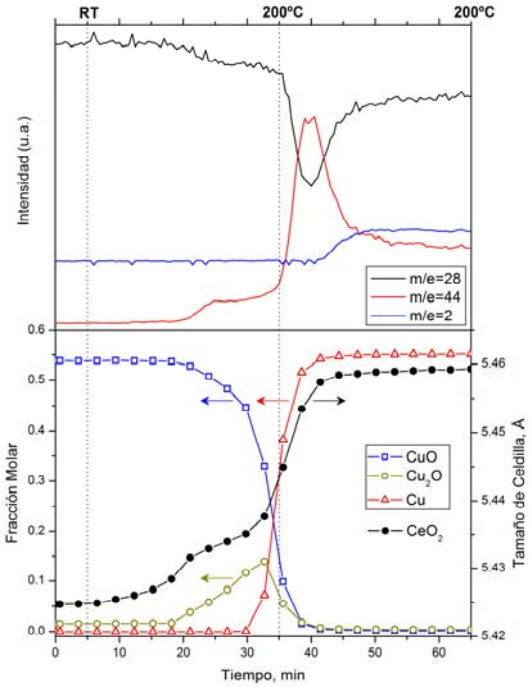


Figura 1. Evolución de los gases de salida (arriba) y de la fracción molar de las fases de cobre y el parámetro de red de la ceria (abajo) durante la reacción WGS.

La figura 1 muestra la evolución de las fases de cobre obtenida mediante refinamiento Rietveld de los datos de difracción de rayos X recogidos durante la reacción WGS. Se observa cómo, en un primer paso, una cantidad considerable de CuO se reduce a Cu_2O, lo que coincide con la aparición de CO_2 sin formación de H_2, y con una expansión de la celda de CeO_2. Este proceso se relaciona con una oxidación de CO en el que el oxígeno procede de la red fluorita del CeO_2, pues esa expansión de la red se relacionaría con la formación de vacantes de oxígeno en su estructura y el aumento de la concentración de Ce^{3+}. Alcanzados los 200 ºC, se produce la reducción masiva del cobre del catalizador (con picos de consumo de CO y producción de CO_2) y sólo a partir de ese momento comienza a producirse H_2, lo que pone de manifiesto la ocurrencia de la reacción WGS, lo que confirma que los sitios activos para esta reacción son sitios de cobre metálico.

La actividad para la reacción WGS (datos no mostrados) aumenta con la temperatura hasta los 400ºC, y disminuye (efecto termodinámico) si se eleva la temperatura hasta los 500ºC. No se aprecian efectos de desactivación en el catalizador durante tiempos de reacción largos (~10 h).

BIBLIOGRAFÍA

[1] J.J Spivey, *Catal. Today*, 100 (2005) 171.
[2] Y. Liu, Q. Fu, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Catal. Today*, 93-95 (2004) 241.
[3] A.F. Ghenciu, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci*., 6 (2002) 389.
[4] X.Q. Wang, J.A. Rodriguez, J.C. Hanson, D. Gamarra, A. Martinez-Arias, M. Fernández-García, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 428.
[5] L. Barrio, M. Estrella, G. Zhou, W. Wen, J.C. Hanson, A.B. Hungría, A. Hornés, M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, J.A. Rodríguez, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 3580.
[6] A. Hornés, A.B. Hungría, P. Bera, A. López Cámara, M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, L. Barrio, M. Estrella, G. Zhou, J. J. Fonseca, J. C. Hanson, J. A. Rodriguez, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 34.

Efecto de la adición ceria sobre catalizadores de Au/TiO_2 para la reacción de desplazamiento de gas de agua

R. Si [1], L. Barrio*[1,2], J. C. Hanson[1], J. A. Rodriguez[1], R. Navarro[2], J. L. G. Fierro[2]

[1] *Chemistry Department, Brookhaven National Laboratory, Upton, NY, 11973, USA*
[2] *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, 28049, Madrid*
Email de contacto laura@icp.csic.es

INTRODUCCIÓN

La reacción de desplazamiento de gas de agua (RDA: $CO+H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$) juega un papel importante en la purificación de hidrógeno proveniente del reformado de hidrocarburos. Los catalizadores industriales para la RDGA (Fe_2O_3-Cr_2O_3 y Cu/ZnO) requieren un cuidadoso protocolo de activación y además se desactivan por contacto con aire y agua condensada, por lo que no son indicados para las nuevas aplicaciones de sistemas de generación y suministro de hidrógeno a pequeña escala [1]. Es por este motivo que la búsqueda de nuevos sistemas catalíticos que ofrezcan mayor actividad a baja temperatura y que además sean estables a ciclos de parada/arranque es de elevado interés.

Catalizadores de oro soportado en TiO_2, CeO_2, Fe_2O_4 y ZrO_2 se han mostrado muy activos en la RDA [2], aunque es necesario mejorar significativamente su estabilidad para su posible aplicación. También se ha visto que sistemas de CeO_2-TiO_2 son excelentes soportes para catalizadores en la reacción de RDA [3,4].

En este trabajo presentamos el efecto de ceria sobre catalizadores de Au-TiO_2 realizando una caracterización *in situ* mediante difracción de rayos X con resolución temporal y espectroscopia de absorción de rayos X.

EXPERIMENTAL

Los catalizadores 6 y 15%. CeO_2 se prepararon por impregnación húmeda sobre un soporte de TiO_2 (Alfa Aesar). El oro (1% at.) se incorporó mediante precipitación-depósito empleando como agente reductor carbonato amónico a un pH de 9. Los experimentos de difracción de RX se llevaron a cabo en la beamline X7B (λ=0.3184 Å) del National Synchrotron Light Source en el Brookhaven National Laboratory. Los catalizadores se cargaron en una celda compuesta de un capilar de vidrio de 1 mm de diámetro que permite el paso de gases a través del catalizador. Se empleo un detector Perkin-Elmer bidimensional para la adquisición de los difractogramas. El análisis Rietveld secuencial se realizó con el programa GSAS, utilizando una referencia de LaB_6. Los espectros XANES del borde L_3 del oro se midieron en condiones *in* situ en la beamline X19A en modo flourescencia empleando un detector Vortex de 4 elementos. La normalización y los ajustes de los espectros se realizaron con la suite de programas Athena. Para los test de actividad se empleó un caudal de gases 1%CO/3%H_2O/He.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de actividad catalítica muestran que la presencia de ceria (tanto en 6 como 15% en peso) aumenta la conversión de CO y la producción de hidrógeno con respecto a la titania pura.

Los experimentos de difracción de RX muestran que la fase cristalina mayoritaria es TiO_2 (anatasa). Durante las medidas *in situ* no se encontraron cambios significativos en la fase titania adicionales a los efectos térmicos de expansión. Sin embargo, sí fueron observados en la evolución estructural de la ceria bajo condiciones de reacción. En este caso se detectó un salto claro en el tamaño de celda cristalina del CeO_2 alrededor de 100 ºC, lo que indica que la ceria se redujo significativamente a baja temperatura en condiciones de reacción. Este hecho también es indicativo de que la interacción entre oro y ceria aumenta la reducibilidad de la ceria, dado que la reducción de un soporte de CeO_2 puro no se observa hasta por encima de los 300 ºC.

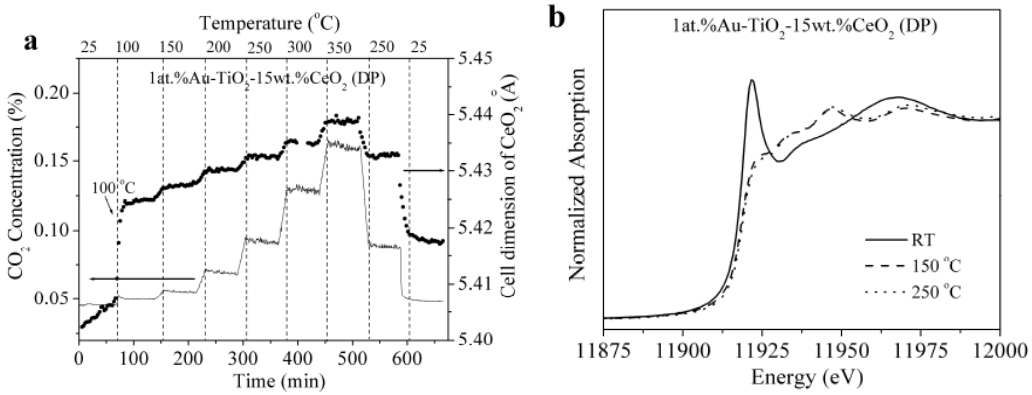


Figura 1. A) Producción de CO_2 y evolución del tamaño de celda de CeO_2 en función de la temperatura durante la reacción RDA; B) Espectros XANES del borde L_3 del oro en condiciones de RDA a diferentes temperaturas

La presencia de oro en estos sistemas resulta "invisible" a la difracción, debido en primer lugar a su baja concentración pero también a su elevada dispersión (las nanopartículas por debajo de 2 nm son difíciles de detectar en difracción). Por este motivo la evolución de las especies de oro se realizó mediante espectroscopia de absorción de RX. La Figura 1b muestra los espectros XANES Au-L_3 a diferentes temperaturas en condiciones de RDA. La señal en las muestras frescas está dominada por las contribuciones de oro oxidado. El ajuste de los espectros EXAFS muestra que el número de coordinación de Au-O es de 2.7±0.8. Después de reacción, tanto a 150 y 250 ºC, la mayor contribución se debe a oro metálico. El ajuste EXAFS dio como resultado un número de coordinación de 8, que corresponde a partículas de tamaño inferior a 2 nm. El oro se redujo fácilmente pero el tamaño de partícula permaneció estable y no se observó sinterización en condiciones de reacción por debajo de 300 ºC de temperatura.

La fuerte interacción entre Au-O-Ce ayuda a la estabilización del oro sobre la superficie de la titania y a aumentar la actividad en la reacción de desplazamiento de gas de agua.

BIBLIOGRAFÍA

[1] J. J. Spivey *Catal. Today*, 100, pp. 171-180, 2005
[2] *Catalysis by Gold*; C. L. Geoffrey C. Bond, David T. Thompson, Ed.; Imperial College Press: London, 2006; Vol. 6.
[3] J. B. Park; J. Graciani; J. Evans; D. Stacchiola; S. D. Senanayake; L. Barrio; P. Liu; J. F. Sanz; J. Hrbek; J. A. Rodriguez *J. Am. Chem. Soc.*, 132, pp. 356-363, 2010
[4] I. D. Gonzalez; R. M. Navarro; W. Wen; N. Marinkovic; J. A. Rodriguez; F. Rosa; J. L. G. Fierro *Catal. Today*, 149, pp. 372-379, 2010

EFECTO DE LA VELOCIDAD ESPACIAL EN LA DESCOMPOSICIÓN CATALÍTICA DE METANO UTILIZANDO CATALIZADORES DE Fe ($Fe:Al_2O_3$ y Fe:Mo:MgO)

S. de Llobet[1], D. Torres[1], R. Utrilla[1], J.L. Pinilla[1], M.J. Lázaro[1], I. Suelves[1], R. Moliner[1]

[1] *Instituto de Carboquímica, CSIC. C/Miguel Luesma Castán nº4, 50018 Zaragoza*
S. de Llobet: sllobet@icb.csic.es

INTRODUCCIÓN

La Descomposición Catalítica de Metano (DCM) es una alternativa interesante al reformado con vapor para la producción de H_2 [1]. En una sola etapa, se obtiene H_2 libre de CO_2 y nanofilamentos de carbono [2]. Los catalizadores comúnmente utilizados en la DCM están basados en metales de transición (Fe, Co y Ni). Los catalizadores de Ni presentan la mayor actividad, aunque su temperatura de trabajo está limitada a 600ºC, ya que se desactivan a temperaturas superiores [3]. Esto impide la obtención de conversiones elevadas debido a la limitación impuesta por el equilibrio termodinámico (p.ej., a 650ºC, X_{eq}: 71%). Estudios recientes han demostrado que los catalizadores de hierro son capaces de mantener su actividad a temperaturas superiores a 700ºC promoviendo la formación de nanofilamentos de carbono [4], lo que permitiría obtener mayores conversiones en comparación con los catalizadores de Ni debido al desplazamiento positivo en el equilibrio termodinámico. Se propone estudiar el efecto de la velocidad espacial en la DCM utilizando catalizadores basados en Fe para la producción de H_2 y nanofilamentos de carbono.

EXPERIMENTAL

Los experimentos se realizaron en un reactor rotatorio a 800ºC, alimentando una corriente pura de CH_4. Los catalizadores empleados ($Fe:Al_2O_3$ y Fe:Mo:MgO) se prepararon por el método de fusión [5]. El efecto de la velocidad espacial se estudió a 1.5, 3 y 12 $L_{N,CH4}/(g_{cat}\cdot h)$. Los gases de salida del reactor se analizaron mediante cromatografía de gases en un equipo GC Varian CP4900. El material carbonoso nanoestructurado se caracterizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), difracción de rayos X (XRD), espectroscopia Raman y oxidación a temperatura programada (TPO).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La *Figura 1* muestra la concentración de H_2 en los gases de salida en función de la velocidad espacial y del tiempo de reacción para los dos catalizadores estudiados, $Fe:Al_2O_3$ (1A) y Fe:Mo:MgO (1B). Los dos catalizadores muestran una gran dependencia con respecto a la velocidad espacial. En ambos casos, conforme disminuye la velocidad espacial aumenta la concentración de H_2, con concentraciones iniciales de H_2 superiores al 90% (1,5 $L_{N,CH4}/(g_{cat}\cdot h)$). La actividad catalítica disminuye rápidamente en los primeros momentos del ensayo y posteriormente se observa un periodo de estabilización. Sin embargo, para el catalizador de $Fe:Al_2O_3$ a 1,5 $L_{N,CH4}/(g_{cat}\cdot h)$ la actividad permanece constante los primeros 100 minutos y luego disminuye lentamente.

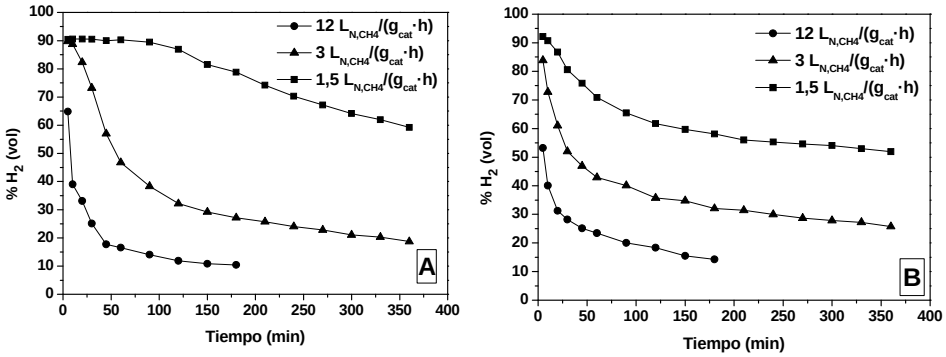


Figura 1. Contenido en H_2 de los gases de salida, durante la DCM con un catalizador de $Fe:Al_2O_3$ (A) y Fe:Mo:MgO (B).

Mediante análisis por XRD y Raman se determinó que el carbono depositado presenta un alto grado de orden estructural con valores de d_{002} próximos al valor del grafito y relaciones I_D/I_G bajas. El grado de grafitización del material carbonoso aumenta a medida que disminuye la velocidad espacial. A partir de las micrografías SEM y TEM e independientemente del catalizador utilizado, se observó la formación conjunta de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) y nanofibras tipo "chain-like" (*Figura 2*). A elevadas velocidades espaciales coexisten ambas estructuras tubulares junto con aglomerados de carbono amorfo. Sin embargo, el carbono obtenido a bajas velocidades espaciales presenta menor cantidad de carbono amorfo, siendo las nanofibras tipo cadena la estructura predominante. El principal efecto de la disminución de la velocidad espacial está relacionado con la mayor presión parcial de H_2 en el reactor.

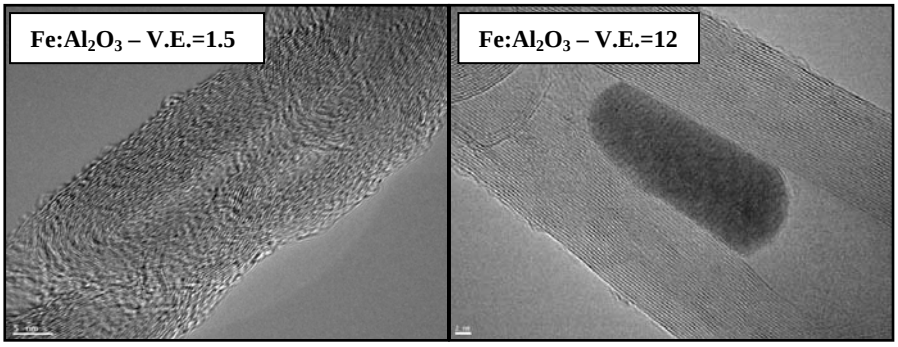


Figura 2. Imágenes TEM de las diferentes estructuras obtenidas en función de la V.E. con el catalizador de $Fe:Al_2O_3$: "Chain-like"(izquierda) y MWCNT (derecha).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio Español de Ciencia e Innovación el apoyo económico en el proyecto ENE2008-06516-CO3-01 necesario para realizar este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

[1] K. Aasberg-Petersen y colaboradores, *Appl. Catal. A: General 221 (2001) 379.*
[2] N.Z. Muradov, T.N. Vexiroglu, *Int. J. of Hydrogen Energy 30 (2005) 225.*
[3] T.V. Reshetenko y colaboradores, *Appl. Catal. A: General 247 (2003) 51.*
[4] T.V. Reshetenko y colaboradores. *Appl. Catal. A: General 270 (2004) 87.*
[5] I. Suelves, M.J. Lázaro, R. Moliner, Y. Echegoyen, J.M. Palacios, *Catal. Today 116 (2006) 271.*

CATALIZADORES DE Ni-Cu PARA LA DESCOMPOSICIÓN CATALÍTICA DE METANO: OPTIMIZACIÓN DEL CONTENIDO EN Cu

D. Torres, S. de Llobet, R. Utrilla, J.L. Pinilla, M.J. Lázaro, I. Suelves, R. Moliner

Instituto de Carboquímica, ICB-CSIC, Miguel Luesma Castán, 4, 50018 Zaragoza
D. Torres: dtorres@icb.csic.es

INTRODUCCIÓN

La Descomposición Catalítica de Metano (DCM) es una alternativa a los procesos convencionales de producción de H_2. A partir de ésta puede obtenerse carbono nanoestructurado [1] en lugar de las elevadas emisiones de CO_2 de los procesos anteriores. La reacción de DCM es un proceso moderadamente endotérmico en el que son necesarias temperaturas elevadas (1300ºC) para conseguir la disociación total de hidrógeno y carbono [2]. Mediante el empleo de catalizadores metálicos se moderan estas temperaturas (500-700ºC), mejorando además la tasa de deposición del carbono producido mediante la adición de dopantes basados en metales de transición [3]. Dentro de los catalizadores metálicos los basados en Ni presentan una mayor actividad catalítica, además de una documentada capacidad de producir estructuras ordenadas de carbono como nanofibras (NFC) o nanotubos de carbono (NTC) [4].

EXPERIMENTAL

Utilizando el método de fusión [5] se han preparado catalizadores de níquel soportados sobre dos promotores distintos, Al_2O_3 y MgO, y dopados con Cu en diferentes proporciones (2,5, 5, 7,5 y 10%, mol): Ni/Al_2O_3, $Ni-Cu/Al_2O_3$, Ni/MgO y Ni-Cu/MgO. La reacción de DCM se ha llevado a cabo mediante termogravimetría, utilizando temperaturas entre 500-750ºC y trabajando tanto en modo isotermo como con rampa de temperatura de 10ºC/min desde 400ºC hasta la desactivación del catalizador (750-850ºC).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Mediante el estudio en rampa de temperatura, se observó que la adición de Cu implica un aumento en la tasa de deposición de carbono así como en la temperatura de máxima deposición del catalizador respecto del correspondiente catalizador sin dopar. Esto se ha observado para los dos tipos de promotores (Tabla 1).

Tabla 1. Temperatura de máxima deposición y cantidad máxima de carbono depositado.

	DCM Rampa de Tª (10ºC/min)	
	$T^a_{Dep_Máx}$ (ºC)	$(g_C/g_{Cat})_{Máx}$
Ni/Al (2:1)	692,7	19,73
+ 5% Cu	727,3	25,00
Ni/Mg (2:1)	713,7	14,53
+ 7.5% Cu	871,4	51,85

Además, tal y como se muestra en la Figura 1 se produce un máximo en la cantidad de carbono depositado con la adición de entre un 5 y un 7.5% (mol) de Cu al catalizador Ni/Al_2O_3 y de un 7,5% al catalizador Ni/MgO.

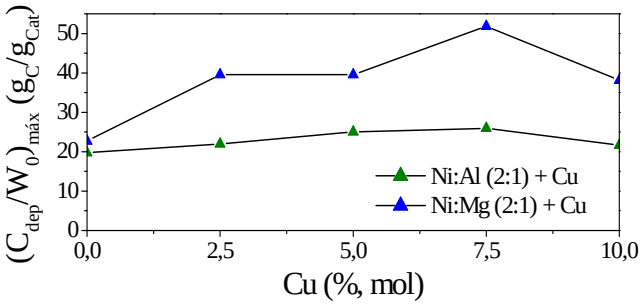


Figura 1. Carbono máximo depositado en función del contenido en Cu.

Posteriormente, los ensayos isotermos, se llevaron a cabo con la proporción más efectiva dentro de cada tipo de soporte. La Figura 2 muestra los resultados obtenidos, observándose como el dopado con Cu mejora sustancialmente la eficiencia de los catalizadores de Ni para todas las temperaturas ensayadas [6]. El Cu actuaría como un promotor, probablemente mediante el aislamiento de sitios de Ni en la estructura, por sustitución catiónica parcial, tal y como se ha observado mediante análisis XRD, o bien favoreciendo la quimisorción del CH_4 en la superficie del Ni.

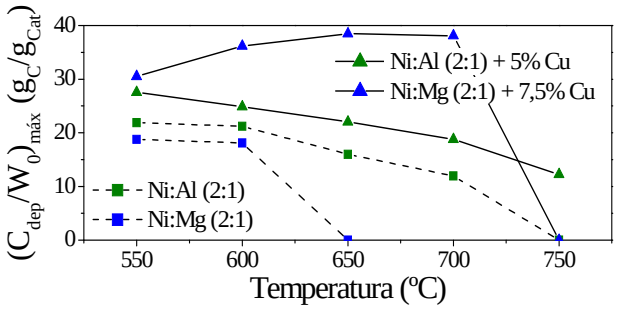


Figura 2. Carbono máximo depositado en ensayos a distintas temperaturas (DCM en modo isotermo).

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación bajo el Proyecto ENE2008-06516-C03-01.

BIBLIOGRAFÍA

[1] N. Muradov, *Int. J. Hydrogen Energy* 26 (2001) 1165.
[2] N. Muradov, *Energy & Fuels* 12 (1998) 41.
[3] I. Suelves, M.J. Lázaro, R. Moliner, B.M. Corbella, J.M. Palacios, *Int. J. Hydrogen Energy* 30 (2005) 1555.
[4] R. Aiello, J. Fiscus, H. Loye, M. Amiridis, *Appl. Catal A: General* 192 (2000) 227.
[5] I. Suelves, M.J. Lázaro, R. Moliner, Y. Echegoyen, J.M. Palacios, *Catal. Today* 116 (2006) 271.
[6] Y. Li, J. Chen, L. Chang, *Appl. Catal. A: General* 163 (1997) 45.

Actividad y estructura de fotocatalizadores basados en soluciones sólidas de ZnS ($Zn_{1-x}M_xS$, M=In, Ag, Cu) para la disociación de agua bajo luz visible

R.M. Navarro[1], C.T. Garrido-Ceca[2], S.M. Al-Zahrani[3] J.LG. Fierro[1]
[1]Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), C/ Marie Curie 2, 28049 Madrid
[2] CNETHPC, Puertollano, Ciudad Real
[3] Chem. Eng. Dpt. College of Engineering, King Saud University, Arabia Saudi
Email de contacto r.navarro@icp.csic.es

INTRODUCCIÓN

La disociación fotocatalítica de agua bajo luz visible aparece como una prometedora vía para la generación de hidrógeno de una forma renovable [1]. Entre los semiconductores estudiados para esta reacción [2], el ZnS es un material interesante ya que posee una estructura de bandas con potencial suficiente para realizar la disociación de la molécula de agua. Sin embargo el ZnS posee un valor de band gap amplio (3.4 eV) que limita su capacidad de absorción del espectro visible. La incorporación de átomos diferentes al Zn en la estructura del ZnS formado soluciones sólidas ($Zn_{1-x}M_xS$) es una de las estrategias para modificar la estructura electrónica del ZnS aumentando su capacidad para absorber luz en el espectro visible [1]. De acuerdo a esta estrategia, el presente trabajo presenta un estudio sobre la modificación del ZnS incorporando en su estructura y en diferente proporción, cationes del tipo Cu^+, In^{3+} y Ag^+ para modificar sus propiedades electrónicas y la actividad fotocatalítica resultante.

EXPERIMENTAL

Los fotocatalizadores del presente estudio ($Zn_{0.9}(In^{3+}Ag^+)_{0.1}S$ (ZIA) , $Zn_{0.9}(In^{3+}Cu^+)_{0.1}S$ (ZIC) y $Zn_{0.9}(In^{3+}Cu^+_{0.5}Ag^+_{0.5})_{0.1}S$ (ZICA)) fueron preparados por el método de reacción en estado sólido de mezclas de los sulfuros individuales. La mezcla de los sulfuros se hizo en suspensión utilizando etanol bajo agitación hasta la evaporación del disolvente. La mezcla de sulfuros fue térmicamente tratada a 1023 K en ampolla estanca con el fin de mejorar la cristalinidad y promover la formación del sulfuro mixto. La caracterización físico-química de los fotocatalizadores se llevó a cabo mediante: ánalisis químico por fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF), espectroscopia UV, XPS y difracción de RX. La actividad de los fotocatalizadores se determinó a presión atmosférica bajo atmosfera de Ar en un reactor estanco (150ml de agua desionizada con 0.05M Na_2S/0.02M Na_2SO_3 y 0.10g de catalizador) irradiado con una lámpara de arco de Xe OF 150W. Los gases producidos se analizaron en un cromatógrafo de gases. Los resultados de actividad se expresan como μmol de H_2 producido por hora de irradiación y gramo de fotocatalizador

RESULTADOS Y DISCUSION

Los perfiles de difracción de las muestras ZIA, ZIC y ZICA mostraron la existencia de estructuras cristalinas correspondientes a la fase cúbica de ZnS con desplazamiento de los picos de difracción a menores ángulos, lo que es indicativo de un aumento de las distancias interplanares de la estructura del ZnS por la inserción de los cationes In^{3+}, Cu^+ y/o Ag^+ en su estructura, formando una fase mixta $Zn_{1-x}M_xS$ (M=In,

Cu y/o Ag). El grado de desplazamiento en los picos de difracción respecto al ZnS aumenta de acuerdo a la secuencia: ZICA > ZIC > ZIA, indicando que la inserción de los cationes In^{3+}, Cu^{+} y/o Ag^{+} no se realiza en igual extensión en las tres muestras debido a la diferencia de tamaño de los cationes. En línea con este hecho, los resultados de análisis superficial por TXRF y XPS mostraron que los cationes In^{3+} y Ag^{+} quedan en mayor proporción en la superficie de los fotocatalizadores.

Tabla 1. XRD, BET y UV-vis

		ZnS	ZIA	ZIC	ZICA
XRD	Parámetro red a (A)	5.410	5.418	5.423	5.428
	dp (nm)	42	64	76	67
BET	m^2/g	0.2	n.d.	0.3	0.1
UV-vis	B.G. (eV)	3.59	2.73	2.48	2.50

Las modificaciones provocadas por la inserción de los cationes en la estructura del ZnS cambian las propiedades ópticas del ZnS. Se observa que los fotocatalizadores ZIC, ZIA y ZICA presentan un aumento en el rango de absorción hacia el visible respecto de la formulación base de ZnS. El desplazamiento en el borde de absorción se desplaza hacia mayores longitudes de onda en el orden ZICA≈ZIC > ZIA (Tabla 1). Estos cambios pueden estar asociados con los cambios en la composición de la solución sólida de las muestras. Los cambios inducidos por la inserción de los cationes en la estructura del ZnS tienen influencia en su actividad catalítica bajo luz visible. No obstante, sólo se observa mejora en la actividad respecto de la referencia de ZnS en la muestra sustituida simultáneamente por In, Cu y Ag (ZICA). A destacar el efecto negativo que para la actividad tiene la sustitución del Zn por Ag (ZIA) y especialmente por Cu (ZIC). La comparación de los datos de actividad con la caracterización estructural pone de manifiesto que las diferencias en actividad encontradas vienen dadas por las diferencias en el nivel energético de la banda de conducción alcanzado por la inserción de los cationes de In, Cu y/o Ag en la estructura del ZnS más que la modificación en el grado de cristalinidad, tamaño cristalino, área superficial o la capacidad de absorción de luz asociada a la inserción de los cationes en la red del ZnS.

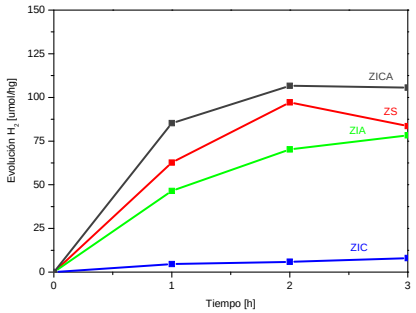


Figura 1. Evolución de H_2 en los ensayos de fotodisociación de agua

AGRADECIMIENTOS Este trabajo se ha realizado dentro de programas de investigación financiados por la King Saud University y el MICIIN (ENE2010-21198-C04-01 (Subprogama ALT) y PIB2010BZ-00531)

BIBLIOGRAFÍA

[1] R. Navarro, C. Alvarez, F. del Valle, J.A. Villoria, J.L.G. Fierro, *ChemSusChem* 2009 2(6) 471
[2] A. Kudo, *Int. J. Hydrogen Energy*, 31 (2006), 197

REFORMADO OXIDATIVO DE ETANOL CON VAPOR DE AGUA EN REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO DE DOS ZONAS CON CATALIZADOR Ni/Al_2O_3

L. Pérez-Moreno, J. Soler, J. Herguido, M. Menéndez

Grupo de catálisis, separaciones moleculares e ingeniería del reactor (CREG)
Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), c/ Mariano Esquillor, s/n, 50018, Zaragoza (España) lorenap@unizar.es

INTRODUCCIÓN

El reformado de bioetanol con vapor de agua es una interesante alternativa para la producción de hidrógeno a partir de fuentes renovables, pues el bioetanol puede obtenerse en grandes cantidades mediante fermentación de biomasa vegetal con lo que el CO_2 que se produce en el proceso forma parte de un ciclo cerrado para el carbono. Además, el bioetanol es fácil de almacenar, manejar y transportar de forma segura dada su baja toxicidad y volatilidad [1]. A pesar de esto dicha reacción presenta dos inconvenientes principales: su endotermicidad y que requiere trabajar con relaciones vapor de agua/bioetanol muy altas para evitar la formación de coque y la consiguiente desactivación del catalizador. Una alternativa al reformado con vapor de agua, y sin llegar a la oxidación parcial es el reformado oxidativo de bioetanol en el que la alimentación adicional de oxígeno junto con el bioetanol y el agua consume parte del etanol para producir el calor necesario para mantener la reacción, a expensas de una disminución en el rendimiento a hidrógeno [2]. Ante todo ello, se plantea en este trabajo la utilización del reactor de lecho fluidizado de dos zonas (RLFDZ), con alimentación de oxígeno en la parte inferior del lecho para regenerar in situ el catalizador quemando el coque depositado sobre él, lo que supone una importante diferencia respecto al reformado oxidativo convencional en el que se quema reactivo. Así se pretende obtener un sistema compacto con funcionamiento estable (incluso trabajando con relaciones vapor/etanol menores a las habituales) y elevada selectividad a hidrógeno, además de ser un proceso sostenible dado el carácter renovable de la fuente de energía.

EXPERIMENTAL

El sistema experimental utilizado es de cuarzo y consta fundamentalmente de un reactor de lecho fluidizado con una placa distribuidora porosa. En dicho reactor se inserta una sonda que permite alimentar el etanol a una altura intermedia del lecho creándose así dos zonas con distinta atmósfera de reacción: al alimentar oxígeno y vapor de agua a través de la placa distribuidora se tiene una atmósfera oxidante en la parte inferior del lecho y una más reductora en la zona superior. Para llevar a cabo la reacción se ha empleado un catalizador 1% Ni/Al_2O_3 con $100 < d_p < 250$ μm sintetizado mediante impregnación incipiente y calcinado a 750ºC durante 15h. Se ha medido experimentalmente la velocidad de mínima fluidización de dicho catalizador a 650ºC obteniéndose un valor de 11,8 $cm^3/min \cdot cm^2$. Los gases efluentes se analizan por GC-

TCD, mientras que los líquidos condensados se analizan por GC-FID, usando en ambos casos un cromatógrafo Varian, CP-3800.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se ha estudiado la influencia de las principales variables de operación: temperatura (600-700 ºC), velocidad relativa a la de mínima fluidización (u_r) en la zona de reacción (3-4), relación O_2/EtOH (0,1-0,3) y relación vapor de H_2O/etanol (0,3-1,5).

En todos los casos, trabajando con conversión total del etanol alimentado, se ha conseguido operación estable en menos de 30 minutos de operación. Los resultados que se recogen a continuación corresponden a ese estado estacionario.

En la Figura 1 se muestra la influencia de la velocidad relativa en la zona de reacción a 650ºC y u_r (zona inferior) = 2. Para los tres casos, la conversión de etanol obtenida era del 100%. La selectividad a hidrógeno (y CO) aumenta con el tiempo de contacto (menores valores de velocidad espacial en la zona de reacción), resultado que se corresponde con una menor selectividad a etileno, que se mostraría como un producto intermedio producido por la deshidratación de etanol. En la Figura 2 se muestra la influencia de la relación vapor de agua/etanol observándose que favorece los productos del reformado (H_2, CO_2 y CO), disminuyendo el etileno y el etano.

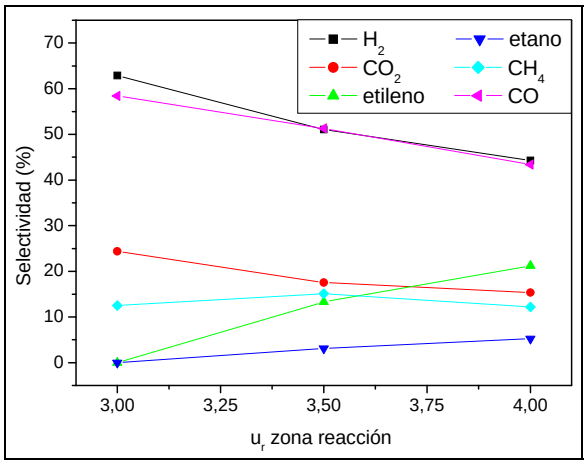


Figura 1. Evolución de las selectividades vs u_r en la zona de reacción, en un RLFDZ. T=650 ºC; u_r (zona inferior)=2; W_{cat}=40 g

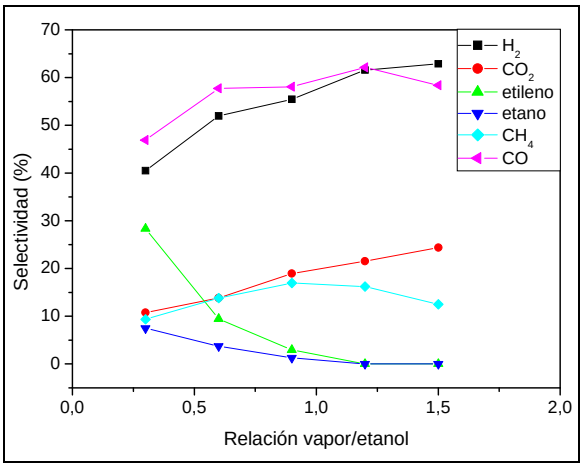


Figura 2. Evolución de las selectividades vs relación vapor/etanol, en un RLFDZ. T=650 ºC; u_r (zona inferior)=2; u_r (zona reacción)=3; W_{cat}=40 g

AGRADECIMIENTOS

A la DGI el apoyo recibido mediante el proyecto CTQ 2007- 63420-PPQ.

BIBLIOGRAFÍA

[1] M. Benito, J.L. Sanz, R. Isabel, R. Padilla, R. Arjona, L. Daza, *Journal of Power Sources* 151 (2005) 11–17.

[2] R.M Navarro, M.C. Álvarez-Galván, M.C. Sánchez-Sánchez, F. Rosa, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. B. Environmental* 55 (2005) 229-241.

PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE REFORMADO CON VAPOR DE GLICEROL SOBRE CATALIZADORES NiSn/MgO-Al_2O_3: EFECTO DE LA ADICIÓN DE MgO

L.F. Bobadilla [1], **A. Penkova**[1], **F. Romero-Sarria** [1], **M.A. Centeno** [1], **J.A. Odriozola** [1]

[1] *Centro mixto Universidad de Sevilla-CSIC, Av. Américo Vespucio, 49, 41092 (Sevilla)*
bobadilla@icmse.csic,es

INTRODUCCIÓN

El desarrollo de fuentes de energía alternativas es primordial en esta nueva era de disminución de las reservas petrolíferas y de incremento de la conciencialización medioambiental. La biomasa se presenta como un candidato idóneo debido a su carácter renovable y a su neutralidad respecto a emisiones de CO_2. El glicerol es un subproducto obtenido en un 10% peso durante la producción de biodiesel a partir de aceites vegetales [1]. La valorización de este subproducto se hace necesaria para la implantación del biodiesel como combustible mayoritario (2009/28/CE Parlamento Europeo). Para ello, la producción de hidrógeno mediante reformado catalítico se presenta como la opción más viable económicamente y la más efectiva para producir grandes cantidades de H_2 [2]. El empleo de catalizadores basados en Ni como fase activa en lugar de metales preciosos se hace necesario debido a los elevados costes de metales como el Rh, Ru o Pt [3]. Sin embargo, presenta el inconveniente de la rápida desactivación por formación de coque. Este problema puede reducirse añadiendo al catalizador un elemento básico que disminuya el número de centros ácidos y favorezca la gasificación del carbón. Además, dopando con algún elemento capaz de formar una aleación con el Ni para inhibir la formación de carburos de níquel [4]. En este trabajo se han preparado 4 catalizadores con una fase activa Ni dopado con Sn y un soporte de Al_2O_3 modificada con MgO y se han ensayado sobre el reformado catalítico de glicerol.

EXPERIMENTAL

Mediante el método convencional de impregnación se han preparado 4 catalizadores con una fase activa de NiSn (relación molar Ni/Sn=6) soportada sobre γ-Al_2O_3 modificada con diferentes cantidades de MgO (Tabla 1).

Tabla 1. Contenido de Mg en cada catalizador

Catalizador	% p/p MgO
NiSn/0MgAl	-
NiSn/5MgAl	5
NiSn/10MgAl	10
NiSn/30MgAl	30

Los catalizadores fueron caracterizados mediante DRX, BET, TPR y se llevó a cabo un estudio de las propiedades ácido-base mediante adsorción de piridina a 25ºC.

Los test catalíticos se llevaron a cabo a 650ºC, GHSV= 100000 $mL.g^{-1}.h^{-1}$ y presión atmosférica. Los gases fueron analizados mediante cromatografía de gases y los líquidos mediante HPLC. Los sólidos se disolvieron en cuarzo en una relación másica 1:1, y fueron previamente reducidos en una atmósfera al 50% de H_2 en inerte durante 1h a 750ºC.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los datos de DRX indican la formación de una espinela $MgAl_2O_4$ cuando se añade Mg sobre la alúmina [5]. La formación del compuesto $MgAl_2O_4$ está más favorecida termodinámicamente que la formación de $NiAl_2O_4$, de manera que a un 10% p/p se tiene una capa de $MgAl_2O_4$ sobre la que se dispersa la fase NiO. Un mayor contenido de Mg conduce a la solución sólida NiO-MgO. El aumento del contenido en Mg mejora la reducibilidad del Ni como indican los datos de TPR (no mostrados), y disminuye la concentración de centros ácidos de Lewis. Estas características estructurales se ven reflejadas en los datos de actividad (figura 1). A medida que aumenta el contenido en Mg aumenta la conversión a gases, disminuyendo la formación de líquidos. La adición de Mg mejora también la producción de hidrógeno, alcanzando un valor máximo a partir del 10% en peso de MgO, que es el valor óptimo de Mg para formar una capa de la espinela $MgAl_2O_4$.

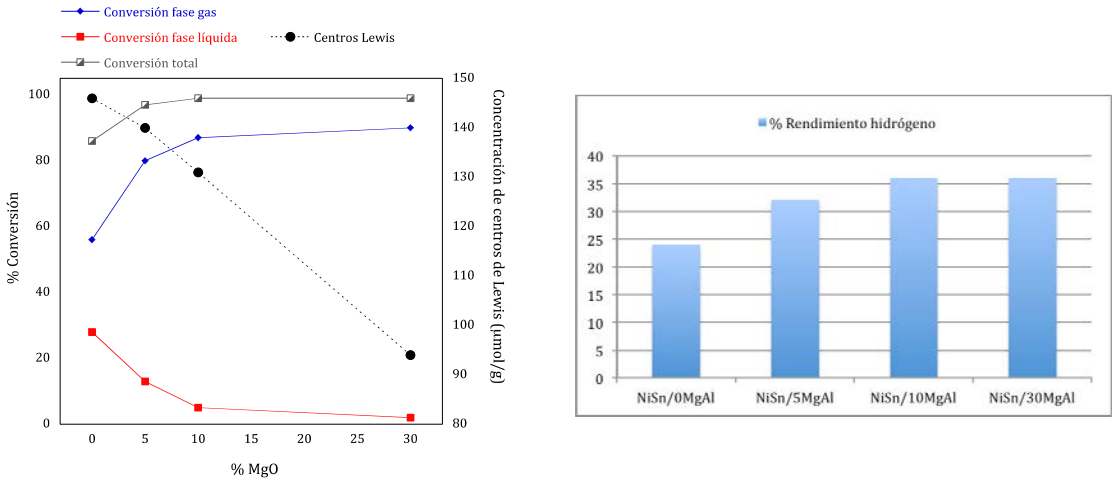


Figura 1. Conversión y producción de hidrógeno en función del contenido en Mg.

CONCLUSIONES

La adición de Mg sobre un catalizador NiSn/ γ-Al_2O_3 disminuye la concentración de centros ácidos de Lewis y evita las rutas de formación de líquidos, favoreciendo la conversión a fase gas. La producción de hidrógeno también se ve favorecida por la adición de Mg, alcanzando el rendimiento máximo a partir de la formación de la capa de espinela $MgAl_2O_4$.

BIBLIOGRAFÍA

[1] G.W Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chemical Reviews*, 106 (2006) 4044
[2] J.N. Armor, *Appl. Catal. A: General* 176 (1999) 159
[3] S. Adhikari, S.D. Fernando, A. Haryanto, *Renewable Energy*, 33 (2008) 1097
[4] D.I. Trimm, *Catal. Today* 49 (1999) 3
[5] A. Penkova et al., *Appl. Catal. A: General* 392 (2011) 184

INFLUENCIA DEL PRECURSOR EN LA PREPARACIÓN DE CATALIZADORES Ni/SiC PARA EL TRI-REFORMADO DE METANO

J.M. García-Vargas[1], F. Dorado[1], P. Sánchez[1], B. Gómez-Monedero[1], J.L. Valverde[1]

[1] *Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Castilla-La Mancha. Avenida Camilo José Cela 12, 13005 Ciudad Real, Spain.*
JesusManuel.García@uclm.es

INTRODUCCIÓN

La utilización de dióxido de carbono ha alcanzado un gran interés en los últimos años debido a la conciencia mundial sobre los efectos negativos de este gas de efecto invernadero en la atmósfera. Además, el CO_2 representa una importante fuente de carbono que puede ser utilizado para sintetizar combustibles y productos químicos. Por esta razón, el reformado seco ha sido estudiado en numerosos trabajos [1] como una manera de obtener gas de síntesis a partir de metano y dióxido de carbono. Sin embargo, el reformado seco tiene dos problemas graves: la desactivación del catalizador por la formación de coque y un alto consumo de energía debido a que el proceso es endotérmico.

Con el fin de evitar estos problemas, Song y col., propusieron el proceso de tri-reformado en 2001 [2]. Este proceso es una combinación sinérgica del reformado con vapor, reformado seco y la oxidación parcial. El proceso de tri-reformado presenta tres ventajas principales: la relación H_2/CO en la corriente producto se puede controlar modificando la cantidad relativa de los reactivos, el proceso es menos endotérmico debido a la reacción de oxidación parcial y, además, la formación de coque se reduce al introducir oxidantes (H_2O y O_2). Por otro lado, las propiedades térmicas y mecánicas del SiC hacen que posea un enorme potencial como soporte catalítico. En este trabajo se estudia la actividad de un catalizador de Ni/SiC en el proceso de tri-reformado, analizando la influencia del precursor de Ni utilizado.

EXPERIMENTAL

Se han preparado tres catalizadores de níquel mediante el método de impregnación, utilizando como precursores Ni $(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Panreac), $C_4H_6NiO_4 \cdot 4H_2O$ (Sigma Aldrich) y $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (Sigma Aldrich). El soporte utilizado fue el carburo de silicio (SICAT Catalysts). El proceso de tri-reformado se llevó a cabo utilizando un alimento con una composición (% vol) de: 6% de CH_4, 3% de CO_2, 3% de H_2O, 0,6% de O_2, balance de N_2, y un caudal total de 100 ml/min.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de caracterización más significativos se resumen en la Tabla 1. El tamaño de las partículas de metal mostró una fuerte dependencia del precursor de níquel utilizado. De este modo, las partículas más grandes de Ni (78 nm) se obtuvieron cuando se utilizó cloruro de Ni como precursor.

Los perfiles de TPR muestran, para el catalizador Ni-C, un pico principal a 360 º C, que corresponde a la reducción de NiO sin interacción con el soporte [3]. El pico a 450 º C se podría asignar a las partículas de metal con una interacción más fuerte con el carburo de silicio. Los picos obtenidos a temperaturas más altas (600 y 870 º C) se pueden atribuir a la reducción de silicato de níquel [4]. Para las muestras de Ni-N y Ni-A, el pico más intenso fue el obtenido a 450 º C. Por lo tanto, es coherente pensar que se produce una mayor interacción metal-soporte en comparación con el catalizador Ni-C, lo cual concuerda con el menor tamaño de las partículas de metal obtenido.

Tabla 1. Caracterización de los catalizadores.

	Ni-N	Ni-A	Ni-C
Precursor Ni	Nitrato	Acetato	Cloruro
Ni (% peso)	3,9	3,7	3,7
Área Superficial(m^2/g)	25,9	23,2	26,7
Diámetro de partícula (nm)	52	50	78

La actividad catalítica se evaluó a 800ºC durante 4h. Los resultados (conversión de metano, conversión de dióxido de carbono y la relación de H_2/CO) se muestran en la figura 1. Se puede observar que, la conversión inicial de los tres catalizadores fue cercana a 95%. El catalizador Ni-C mostró una desactivación más intensa que los otros dos catalizadores, lo que parece estar relacionado con la presencia de iones cloruro y la formación de coque. Para los otros dos catalizadores se obtuvo una conversión de metano alta y una buena estabilidad, lo que demuestra que el Ni soportado en carburo de silicio utilizando como precursores acetato o nitrato de niquel, tienen un comportamiento excelente para llevar a cabo el tri-reformado de metano.

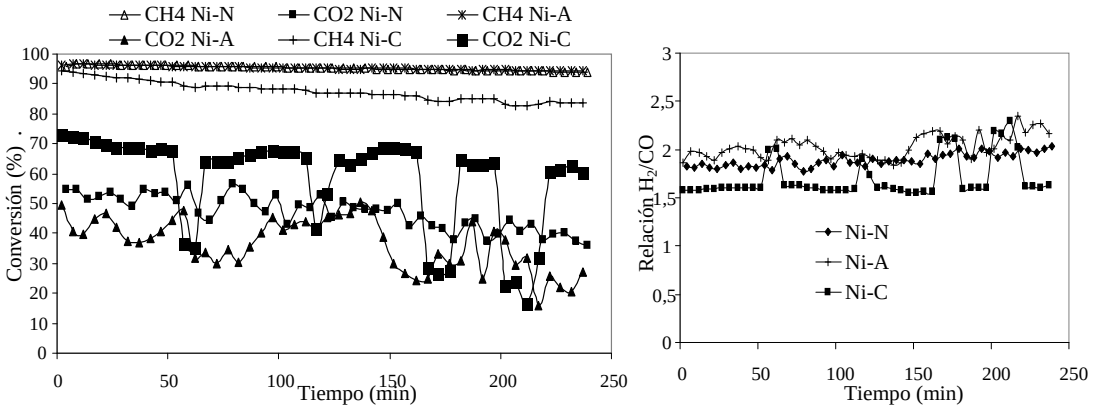


Figura 1. Tri-reformado de metano: conversión de CH_4 y CO_2, y relación H_2/CO.

BIBLIOGRAFÍA

[1] A. Kambolis, H. Matralis, A. Trovarelli, Ch. Papadopoulou, Appl. Catal. A 377 (2010) 16–26.

[2] C. Song, Chem. Innovation 31 (2001) 21–26.

[3] S. He, Q. Jing, W. Yu, L. Moa, H. Lou, X. Zheng, Catal. Today 148 (2009) 130–133.

[4] R. Moene, E.P.A.M. Tijsen, M. Makkee, J.A. Moulijn, Appl. Catal. A 184 (1999) 127-141.

REACCIÓN "ONE-POT" PARA LA OBTENCIÓN DE DIHIDROPIRIMIDINONAS MEDIANTE UN PROCESO QUIMICAMENTE SOSTENIBLE.

A. Corma*, V. López Prado, M.J. Sabater

Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC, Universidad Politécnica de Valencia, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Av. Los Naranjos s/n 46022 Valencia.

INTRODUCCIÓN

La reacción de Biginelli para obtención de 1,4-dihidropirimidinonas (1,4-DHPM) es un ejemplo de reacción multicomponente de interés, dado que a partir de un aldehido aromático, urea y un compuesto 1,3-dicarbonílico se obtienen derivados de este N-heterociclo con actividad farmacológica [1]. Con objeto de buscar alternativas más limpias a este proceso clásico el presente trabajo se enfocó hacia la obtención de estos heterociclos y sus derivados en una única operación sintética (proceso "one-pot") partiendo de un alcohol. Para ello se prepararon catalizadores multifuncionales basados en nanopartículas metálicas (Pd, Pt, Au), depositadas sobre materiales de carácter ácido. Estos catalizadores permitieron obtener dicho heterociclo partiendo de un alcohol, algo que es importante cuando la estabilidad de los aldehídos de partida pueda suponer un problema. Además, al tratarse de un proceso "one-pot" se reducen las etapas de separación y purificación, así como la cantidad de residuos generados, disolventes empleados e incluso de energía.

EXPERIMENTAL

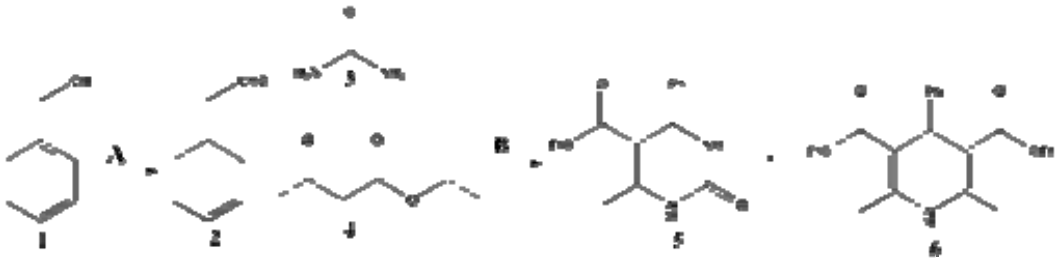
Reacción catalítica "one-pot" oxidación-ciclocondensación: 1mmol de alcohol bencílico, 30mg de patrón interno (dodecano) y 1mL de trifluorotolueno se incorporaron en un reactor de vidrio con una presión de O_2 de 5 bar. La reacción transcurrió a 120ºC y se siguió por cromatografía de gases. Una vez consumido el alcohol bencílico se incorporó la urea (1,3mmol) retirando la presión de oxígeno y reduciendo la temperatura a 90ºC. A continuación se añadió 1mmol de aceto acetato de etilo. Las reacciones se controlaron por CG. Los productos finales se identificaron por espectrometría de masas y RMN.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se prepararon catalizadores bifuncionales basados en cationes o nanopartículas metálicas depositados sobre un soporte de naturaleza ácida (resinas ácidas, alúmina, heteropoliácidos, etc…). A continuación se estudió la síntesis de 1,4-dihidropirimidinonas (compuesto 5) en dos etapas diferenciadas (Esquema 1):

a) oxidación del alcohol a aldehído por acción de la función metálica (A);

b) reacción del aldehido generado in situ con urea y un compuesto 1,3-dicarbonílico para dar el anillo de dihidropirimidinona (5) a través de una reacción de ciclocondensación (B).



Esquema 1: reacción "one-pot" oxidación(A)-ciclocondensación(B)

Los resultados obtenidos en la reacción "one-pot" se muestran en la tabla 1:

Tabla 1: Reacción "one-pot" para obtención de **5** *partiendo de alcohol bencílico*[a]

Entrada	Catalizador	C[a]	S[b]	C[c]	S[d]
1	Pd/Cs-APT	80%	75%	75%	70%
2	Pd/Zr-SO_4	90%	75%	70%	55%
3	Pd/MCM-41	87%	80%	75%	60%
4	Pt/Al_2O_3	60%	70%	65%	60%
5	Au/Al_2O_3	70%	50%	55%	70%
6	Au/Zr-SO_4	70%	55%	40%	60%
7	Au/CeO_2	95%	90%	66%	70%

a) Conversión: calculada a partir de mmol alcohol iniciales por CG utilizando n-dodecano como standard interno; b) Selectividad hacia la obtención de aldehido (mmol aldehido obtenidos/ mmol alcohol convertidos x 100); c) Conversión calculada con respecto a los mmol aldehido iniciales por CG utilizando n-dodecano como standard interno; d) Selectividad hacia la obtención de **5** *(mmol* **5** *obtenidos/mmol aldehído convertidos x 100).*

Los resultados obtenidos de conversión y selectividad son relativamente buenos, constituyendo así un punto de partida para el trabajo que se desarrollará en adelante, que se basará en la optimización de la reacción global, en el estudio de los reusos de los catalizadores empleados, y en la derivatización de la estructura de DHPM obtenida con el fin de elaborar librerías de compuestos de forma directa.

AGRADECIMIENTOS

Consolider-Ingenio 2010 (projecto MULTICAT), MICINN (Projecto MAT2006-14274-C02-01), Generalitat Valenciana (Projecto PROMETEO/2008/130).

BIBLIOGRAFÍA

(1)V. Vdovina, A. Mamedov "New Potencial of the classical Biginelli reaction" Russian Chemical Reviews, 2008.

(2)H. García, A. Corma, A. Abad "Catalyst parameters determining activity and selectivity of supported gold nanoparticles for the Aerobic Oxidation of Alcohols: The Molecular reaction mechanism." European Journal Chemistry, 2008.

MECANISMO Y ESTUDIO ISOTÓPICO DEL REFORMADO SECO DE METANO CON UN CATALIZADOR MODELO Pt-ALÚMINA

M. García-Diéguez, I.S. Pieta, M.C. Herrera, M.A. Larrubia, L.J. Alemany
Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Campus de Teatinos
Universidad de Málaga, E-29071, España. luijo@uma.es

INTRODUCCIÓN

El reformado seco requiere el uso de catalizadores efectivos y resistentes a la formación de carbón, por lo que las investigaciones deben estar enfocadas en la actividad de los sitios activos, la resistencia a la formación de carbón y en la selección de un soporte adecuado; para ello, es necesario el estudio del mecanismo de reacción. El objetivo de esta contribución es el estudio de las rutas de activación del CO_2 y CH_4 en el reformado en un catalizador modelo de Pt-Al_2O_3.

EXPERIMENTAL

Se estudió el reformado seco de metano en un catalizador modelo de Pt, usando métodos transitorios (*Transient Response Method* TRM and DRIFT-MS) y co-adsorción de CO_2-CH_4 (FTIR). Las pruebas TRM fueron realizadas siguiendo la metodología de la respuesta transitoria, en las que se analizó la respuesta a pulsos rectangulares consecutivos de los reactivos. Se empleó un sistema de reacción de flujo continuo que posee una válvula a la entrada, la cual permite cambios instantáneos de los gases de alimentación y análisis de los gases de salida mediante espectrometría de masas. Se abordaron dos tipos de pruebas: no-isotópicas (entre 600-800 ºC) e isotópicas (@700 ºC). Las pruebas no-isotópicas a través de dos tipos de experimentos (Tipo I y Tipo II), donde se analiza el comportamiento mediante un cambio de la alimentación de CH_4/He/Ar a CO_2/He/Ar o de CH_4/CO_2/He/Ar a He para los Tipo I y los Tipo II, respectivamente; en ciclos de 5 minutos. Los experimentos isotópicos fueron realizados con $^{13}CO_2$ and CD_4 y el protocolo resume en la Tabla 1. Para todos los experimentos la composición de la alimentación fue la estequiométrica CH_4/CO_2=1/1 y diluida en He. El Ar fue usado como trazador para establecer el comienzo y el final de los pulsos.

Tabla 1 Experimentos de cambio isotópico para el catalizador 0'4Pt/Al_2O_3(N)@ 700 ºC

Experimento	Pre-tratamiento	Pulsos*			
		5 min	10 min	5min	10 min
I	H_2 (3%) 1h + He 1h	CO_2	He	CD_4	He
II	H_2 (3%) 1h + He 1h	CO_2-C**D$_4$**	He	CO_2-CD_4	He
III	H_2 (3%) 1h + He 1h	^{13}**C**O_2	He	CH_4	He
IV	H_2 (3%) 1h + He 1h	^{13}**C**O_2-CH_4	He	$^{13}CO_2$-CH_4	He

* 10000 ppm de cada especie en He

Las pruebas DRIFT-MS fueron realizadas en una cámara de reacción de alta temperatura acoplada a un espectrómetro de IR. La temperatura de reacción fue 500ºC con alimentación estequiométrica diluida en He. Durante el experimento la composición

de la alimentación cambia de forma alternada y siguiendo la secuencia siguiente: **CO_2-CH_4** → CH_4 → **CO_2-CH_4** → CO_2

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los experimentos no-isotópicos y DRIFT-MS revelaron que el CO puede provenir de: i) de la oxidación del carbón en superficie y ii) de la activación del CO_2. Además, existen dos tipos de activación del CO_2; una promovida por la presencia de hidrógeno y especies CH_X y otra que ocurre por la activación directa del CO_2 en el Pt en superficie, como se describe en el esquema de la Fig.1. También se observó que el hidrógeno interacciona con el catalizador rehidratando y re-hidrogenando la superficie. Los experimentos DRIFT-MS y de co-adsorción de CH_4 y CO_2 mostraron que la presencia de especies formiato, carbonato, bicarbonato y carboxilato en la superficie no están involucradas de forma directa en la rutas de reacción del proceso de reformado.

Los experimentos isotópicos corroboraron las rutas de activación del CO_2 propuestas y mostraron la presencia de especies H_2, HD y HDO, lo que sugiere la participación de las especies hidrogenadas adsorbidas en la superficie del catalizador, tras la activación en hidrógeno y de la superficie hidroxilada de la alúmina; tal y como observar en el primer ciclo de la prueba isotópica II (Fig. 2).

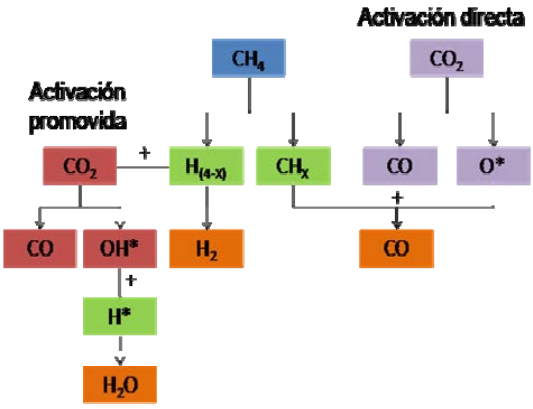


Figura 1. Diagrama de las rutas de activación del CH_4 y del CO_2 en el reformado seco de metano

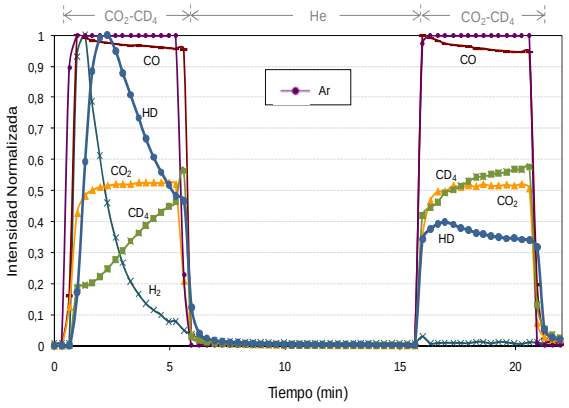


*Figura 2. Señales normalizadas-MS registradas para el primer ciclo de la prueba II (CO_2-C**D_4**-He-Ar/He) a 700 ºC*

CONCLUSIÓN

El reformado seco procede via la adsorción disociativa de metano y activación promovida del CO_2 en los centros activos metálicos, con intercambio superficial de especies y con la formación de especies tipo formiato, bicarbonato y carboxilato que son especies espectadoras de otras rutas que no conducen a la formación de H_2(+CO).

AGRADECIMIENTOS

MGD agradece al MICIN de España por la Beca FPI y por el soporte económico del Proyecto ENE2007-67926-C02/ALT.

PRODUCCIÓN DE H_2 (+CO) MEDIANTE REFORMADO DE METANO CON CATALIZADORES BASADOS EN NÍQUEL MODIFICADOS CON Pt y Rh

A. Jiménez-García, J.B. Lozano-Torelli, M. García-Diéguez

M.C. Herrera, M.A. Larrubia, L.J. Alemany

Departamento de Ingeniería Química. Unidad Asociada ICP-CSIC
Facultad de Ciencias. Campus de Teatinos. Universidad de Málaga
29071–Málaga @: luijo@uma.es

INTRODUCCIÓN

Los catalizadores que contienen Ni soportado (generalmente sobre Al_2O_3, SiO_2 y MgO) son los más utilizados en el reformado con vapor. La alta actividad y selectividad obtenidas, conjuntamente con las ventajas económicas de utilizar el Ni como fase activa hace que estos catalizadores hayan sido ampliamente estudiados y usados en el proceso de reformado; sin embargo, la alta desactivación que presentan, fundamentalmente por deposición de carbón, hace que se continúe en la búsqueda de catalizadores mejorados. La tendencia actual en el uso de energías limpias y en la reutilización de subproductos hacen pensar en el reformado seco (con CO_2) y mixto (CO_2 + H_2O) como una alternativa al reformado con vapor. El objetivo de la presente contribución es realizar un estudio comparativo de catalizadores en la reacción de reformado seco y mixto de metano con materiales en forma de polvo y la extrapolación del proceso con diferentes configuraciones reactorísticas (monolitos y microlitos), analizando la formulación más apropiada, carga mínima metálica y la influencia de la velocidad especial sobre el comportamiento global en el reformado de metano.

EXPERIMENTAL

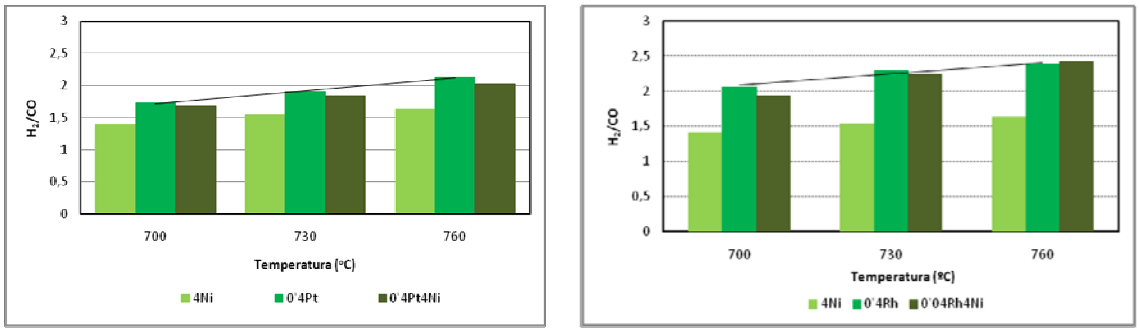
Se han sintetizado catalizadores monometálicos de Ni, Pt y Rh y bimetálicos con base Ni soportados en una γ-Al_2O_3 sintética con estructura nanofibrosa estable (A_{BET}=300 m^2/g y V_P superior a 1 cm^3/g). Además, se preparó catalizadores estructurados en monolitos de cordierita recubiertos por un 30% de alúmina y microlitos de γ-Al_2O_3. Los catalizadores se sintetizaron mediante co-impregnación (y ocasionalmente por μ-emulsión) usando precursores de diamindinitroplatino, nitrato de níquel y/o nitrato de rodio. Los catalizadores, antes y después de reacción, fueron caracterizados mediante métodos convencionales (DRX, TEM, SEM, XPS, FTIR, Raman y análisis elemental).

Las pruebas de reactividad de los catalizadores fueron realizadas en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica y sin control difusional en un rango de temperatura entre 700 y 760ºC. La alimentación fue diluida en He al 60% empleando razones H_2O/CO_2=2 y $((H_2O+CO_2)/CH_4)$=1 y con distintas configuraciones para ensayar velocidades espaciales de hasta 76.000 h^{-1}.

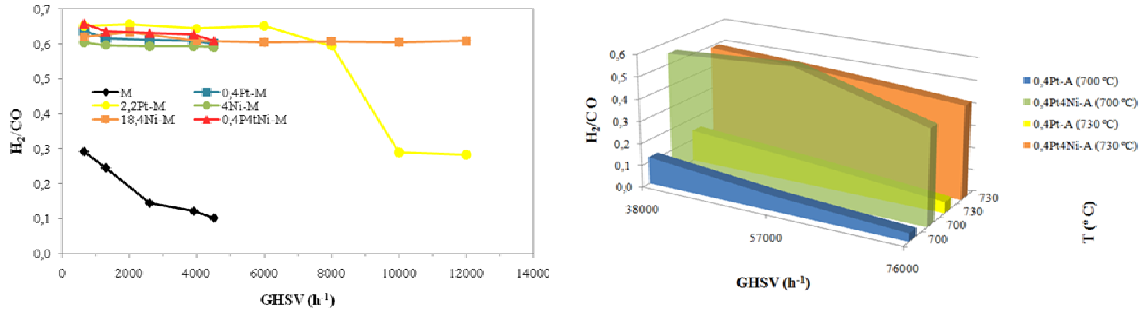
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para obtener valores de selectividad, expresados como relación H_2/CO, próximas 2, con prácticamente independencia de la velocidad espacial y operando en condiciones libres de C, es necesaria la incorporación de un metal noble (Pt ó Rh) a los catalizadores con base Ni, necesitándose una relación atómica metal-noble/Ni de 1/10 para el sistema que incorpora Pt frente a 1/100 para el que contiene Rh.

A bajas velocidades espaciales (hasta las 4000 h^{-1}) la selectividad a H_2/CO resulta, aparentemente, prácticamente independiente de la carga de fase activa y a velocidades espaciales superiores a las 6000 h^{-1}, es necesario aumentar la carga metálica. Por encima de las 38.000 h^{-1} y hasta 76.000 h^{-1} (microlitos) es necesaria la incorporación de Pt (Pt-Ni) para mantener la selectividad próxima al valor termodinámico.



Relación H_2/CO para el reformado mixto de CH_4 con catalizadores de Ni modificados con Pt ó Rh



Relación H_2/CO para el reformado mixto de CH_4 en función de la velocidad espacial (GHSV)

CONCLUSIÓN

La incorporación de un segundo metal (Pt ó Rh) al sistema soportado conteniendo Ni en la reacción de reformado de metano permite operar sin deposición de carbón y originando corrientes H_2+CO susceptibles de ser alimentación directa para aplicaciones energéticas.

ESTUDIO TERMOGRAVIMÉTRICO DEL EFECTO CATALÍTICO DE ÓXIDOS DE NÍQUEL Y HIERRO EN EL REFORMADO SECO DE METANO

D. Campos, A. Palacios, P Durán, E. Romero, J. Herguido, J.A. Peña

Grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG)
Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (i3A), Universidad de Zaragoza
Mariano Esquillor s/n, Ed. "I+D+i"; 50018, Zaragoza.
email: jap@unizar.es

INTRODUCCIÓN

El biogás se está convirtiendo en una potencial fuente generadora de energía de carácter renovable. Al margen de su utilización en procesos de combustión para generar calor o electricidad, suscita un interés creciente desde el punto de vista investigador por ser una materia prima muy propicia para la producción de hidrógeno mediante *reformado seco* de metano. Un problema asociado a este proceso es la separación del hidrógeno formado del resto de gases presentes en la mezcla (CO, CO_2, CH_4,...). Por otro lado, el proceso "*steam-iron*" es una interesante alternativa para la producción de hidrógeno puro exento de CO y CO_2 [1]. En este caso, los óxidos metálicos, generalmente basados en hierro, actúan como un *purificador* sólido, capaz de generar hidrógeno de muy alta pureza mediante reacciones REDOX en un proceso cíclico.

Un inconveniente importante a la hora de utilizar esta alternativa, es la disminución progresiva de la reactividad del sólido a lo largo de los sucesivos ciclos de operación, debido a fenómenos de sinterización. Otro, es la escasa actividad de los óxidos de hierro para favorecer la reacción de reformado seco, y la muy probable deposición carbonosa. Para tratar de paliar ambos efectos, se están ensayando óxidos basados en hierro con aditivos. El óxido de níquel presenta una elevada actividad para la producción de hidrógeno por reformado seco de metano, aunque es conocida su habilidad para generar coque. Esta producción de carbón provoca a corto plazo la desactivación del catalizador (Ni), contaminando además potencialmente el hidrógeno formado durante la regeneración del óxido de hierro [2]. La presencia de otros aditivos (Al, Ce, Si,...) mejoran la estabilidad del óxido de hierro a lo largo del tiempo, evitando la sinterización y la formación excesiva de coque sobre la superficie del sólido [3].

EXPERIMENTAL

El propósito de los experimentos, es estudiar el comportamiento de los sólidos por termogravimetría, al ser sometidos a rampas de calentamiento constante y una atmósfera similar a la de un biogás sintético desulfurado. Se han utilizado óxidos sintéticos [4] con presencia significativa de diversos aditivos. La Tabla 1 muestra las condiciones de operación para cada ensayo.

Tabla 1. Condiciones de operación en los experimentos realizados.

Rampa de Temperatura	5ºC/min	Caudal total	750 NmL/min
Condiciones flujo gas	12,5% CO_2/ 12,5% CH_4	Diluyente	Argón

Tamaño de partícula	100-160 µm	Peso de muestra	20 mg

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra los termogramas comparados de óxido de níquel, de hierro aditivado y de una mezcla mecánica de ambos. El óxido aditivado comienza a reducirse en torno a 575ºC y tan sólo consigue reducirse de Fe_2O_3 a Fe_3O_4. El óxido de níquel es reducido a 550 ºC, no variando ya efectivamente su masa, salvo por un ligero incremento a temperaturas próximas a 600 ºC. Éste parece estar ligado a una generación de coque, que sería gasificado por el hidrógeno producto del reformado seco a temperaturas superiores. La mezcla de ambos presenta un comportamiento híbrido interesante, reduciéndose ambos óxidos por completo en dos etapas claramente diferenciadas, en las que aparentemente no existe deposición carbonosa.

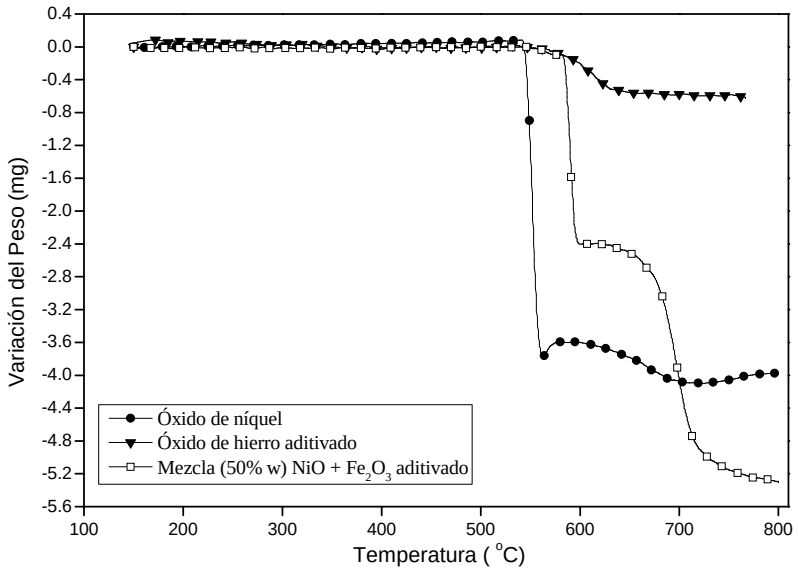


Figura 1.Variación del peso de óxidos metálico con la temperatura.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación ha sido financiada mediante el proyecto ENE2010-16789 del MICINN.

BIBLIOGRAFÍA

[1] E. Lorente, J.A Peña, J. Herguido. *Separation and storage of hydrogen by steam-iron process: Effect of added metals upon hydrogen release and solid stability.* Journal of Power Sources 192 (2009) 224-229.

[2] T. Zhang, M.D. Amiridis. *Hydrogen production via the direct cracking of methane over silica-supported nickel catalysts. Applied Catalysis A:* General 167 (1998) 161-172.

[3] J-C. Ryu, D-H Lee, K-S. Kang, C-S. Park, J-W. Kim, Y-H. Kim. *Effect of additives on redox behavior of iron oxide for chemical hydrogen storage.* Journal of Industrial and Engineering Chemistry 14 (2008) 252-260.

[4] P. Ciambelli, S. Cimino, G. Lasorella, L. Lisi, S. De Rossi, M. Faticanti, G. Minelli, P. Porta. *CO oxidation and methane combustion on $LaAl_{1-x}Fe_xO_3$ perovskite solid solutions.* Applied Catalysis B: Environmental2002; Volume 37. Number 3. 231–41(11).

EFECTO DEL SOPORTE EN CATALIZADORES DE Co PARA EL REFORMADO DE METANO CON CO_2

D. San José-Alonso[1], M.J. Illán-Gómez[1], M.C. Román Martínez[1], S. De Miguel[2]

[1]*Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, San Vicente del Raspeig (España)*
[2]*Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe (Argentina)*
David.sanjose@ua.es

INTRODUCCIÓN

En los últimos años el estudio de la reacción de reformado de metano con CO_2 ha despertado un gran interés debido a que produce gas de síntesis con una proporción H_2/CO próxima a la unidad, contribuye a la eliminación de los dos gases de efecto invernadero más nocivos, y permite el aprovechamiento del biogás [1-3]. Todos los metales de los grupos 8, 9 y 10 (a excepción del osmio) son buenos catalizadores para esta reacción, aunque solamente el cobalto y el níquel son lo suficientemente económicos para su aplicación industrial. El problema con estos dos metales es que depositan grandes cantidades de carbón, lo que puede provocar la desactivación del catalizador. En este trabajo se estudia el efecto del soporte en el depósito de carbón de catalizadores de cobalto con una proporción en peso nominal del 9%.

EXPERIMENTAL

Se han preparado, mediante el método de impregnación en exceso de volumen, catalizadores de Co (9.0% en peso teórico) soportados en 5 sólidos distintos: Al_2O_3, $MgAl_2O_4$, Mg-Al_2O_3 (Mg impregnado sobre alúmina), nanotubos de carbono y $MgTiO_3$. Tras la etapa de impregnación, los catalizadores se secaron a 100ºC durante 12 horas. La activación se llevó a cabo in situ mediante tratamiento con H_2 (60ml/min) a 500ºC durante 90 min. La etapa de calcinación se omitió.

Para la caracterización de los catalizadores se usaron las siguientes técnicas: ICP-OES, TEM, RTP-H_2 y OTP.

Los experimentos de actividad catalítica se llevaron a cabo a 700ºC durante 6h con una mezcla CH_4:CO_2 (50:50, 60ml/min), usando 0.18g de catalizador en un reactor de cuarzo de lecho fijo que está acoplado a un cromatógrafo de gases mediante el cual se realiza el seguimiento de la reacción.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra la conversión de metano en función del tiempo de reacción para todos los catalizadores estudiados y se incluye, también, la cantidad de carbón depositado expresada como porcentaje molar de carbón depositado con respecto al total de carbono convertido. El catalizador soportado en $MgTiO_3$ presenta el valor inicial de conversión más bajo, y además se desactiva completamente tras 90 minutos de reacción.

Los catalizadores soportados en nanotubos de carbón y en Mg-Al_2O_3 presentan valores medios de conversión inicial, aunque la pérdida de actividad durante las seis horas de reacción es notable, además depositan cantidades significativas de carbón. Los catalizadores soportados en $MgAl_2O_4$ y en Al_2O_3 alcanzan valores altos de conversión y son estables durante las seis horas de reacción. Entre estos dos catalizadores cabe destacar el soportado en $MgAl_2O_4$ porque es el que deposita menos carbón.

Figura 1. Conversión de metano con el tiempo. Condiciones de operación: T=700 ºC; CH_4:CO_2 (50:50, 60ml/min)

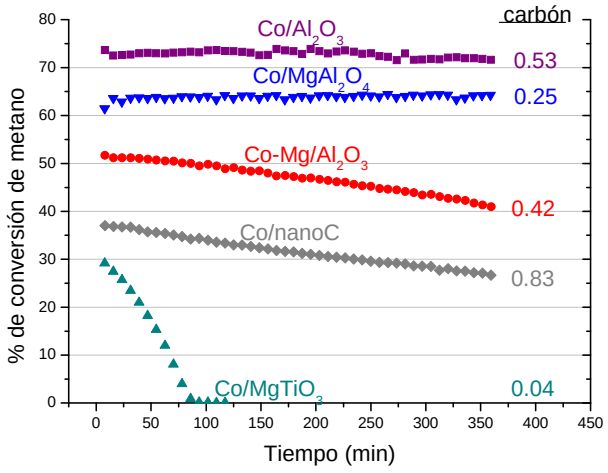


Tabla 1. Tamaño medio de partícula de los catalizadores

Catalizador	Tamaño medio (nm)
Co/Al_2O_3	14,1
$Co/MgAl_2O_4$	7,8
Co/Mg-Al_2O_3	10,2
Co/nanoC	15,7
$Co/MgTiO_3$	22,2

Para tratar de explicar las diferencias comentadas, los catalizadores usados se han analizado mediante TEM. Los valores del tamaño medio de partícula se han determinado a partir de las imágenes TEM mediante el recuento de unas 100 partículas. Como se observa, el soporte afecta al tamaño de partícula y, por ello, a la actividad. Así, exceptuando o el catalizador soportado en Al_2O_3, a medida que aumenta el tamaño medio de partícula disminuye el valor de la conversión. La menor cantidad de carbón depositada en el catalizador $Co/MgAl_2O_4$, con respecto al Co/Al_2O_3, parece estar relacionada con la diferencia en la acidez de los soportes, que afecta a la reacción de descomposición de metano (causante de la acumulación de carbón).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Generalitat Valenciana (proyecto PROMETEO/2009/047) la financiación económica y D. San José agradece al MICINN la financiación para la investigación y la beca FPI.

BIBLIOGRAFÍA

[1] D. Deublein, "Biogas from waste and renewable resources: an introduction", Ed. Wiley-VCH, 2008
[2] J. Xu, W. Zhou, Z. Li, J. Wang, J. Ma, Int. J. Hydrogen Energy 34 (2009) 6646
[3] M. Harasimowicz, P. Orluk, G. Zakrzewska Trznadel, A.G. Chmielewski, J. Hazard. Mater. 144 (2007) 698

ACTIVIDAD, SELECTIVIDAD Y ESTABILIDAD DE UN CATALIZADOR PtNi/Al_2O_3 EN EL REFORMADO SECO DE METANO

S. de Miguel[a], M.J. Illán[b], S. Maina[a], M.C.Román[b], D. San Jose[b], J. Vilella[a]

[a]Dto. Ingeniería Química, INCAPE, Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina
[b]Dto. Química Inorgánica, Universidad Alicante, Alicante, España
mcroman@ua.es

INTRODUCCIÓN

Los catalizadores más estudiados para el reformado seco de metano son los basados en Ni. Sin embargo, la desactivación de estos catalizadores debido al importante depósito de carbón en condiciones de reacción, hace que se esté desarrollando una intensa investigación sobre su formulación, con el objetivo de aumentar su estabilidad. En este sentido, se ha publicado [1-2] que la adición de pequeñas cantidades de un metal noble puede mejorar la reducibilidad del Ni e inhibir la formación del depósito de carbón. En este trabajo se repara un catalizador de Ni soportado en alúmina modificado con una pequeña cantidad de Pt y se estudian su comportamiento catalítico y propiedades en un tiempo de reacción largo (4 días).

EXPERIMENTAL

En este estudio se han preparado los siguientes catalizadores: Ni(10%)/Al_2O_3, Pt(0.2%)/Al_2O_3, Pt(0.5%)/Al_2O_3 y Pt(0.5%)Ni(10%)/Al_2O_3. Se ha empleado el método de impregnación (1.4 ml/g) empleando disoluciones de la concentración apropiada de nitrado de níquel y de ácido hexacloroplatínico. Se han estudiado las propiedades ácidas y básicas del soporte mediante la deshidratación de propanol y la adsorción de CO_2. Los catalizadores se han caracterizado mediante reducción a temperatura programada, quimisorción de H_2, reacción test de deshidrogenación de ciclohexano, XPS y TEM.

Previo a la reacción de reformado seco de metan, los catalizadores se redujeron en flujo de H_2 (750ºC, 3 h). La reacción se llevó a cabo empleando una mezcla CH_4/CO_2 (1/1) (20 $mL.min^{-1}$) y 0.17 g de catalizador. Los medidas de actividad se realizaron en periodos de 285 minutos y 5800 minutos. Los productos de reacción se analizaron mediante cromatografía de gases *on line*.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El estudio de la actividad y estabilidad de los catalizadores Pt(0.2%)/Al_2O_3, Pt(0.5%)/Al_2O_3, y Ni(10%)/Al_2O_3 en la reacción de reformado seco de metano (6 horas) mostró el siguiente orden de actividad (como conversión de metano y de CO_2):

Ni(10%)/Al_2O_3> Pt(0.5%)/Al_2O_3> Pt(0.2%)/Al_2O_3 y, además, se observó que el catalizador de Ni es estable mientras que los catalizadores de platino se desactivan. A

las 6h de reacción, la actividad de los catalizadores Pt(0.2%)/Al_2O_3 y Pt(0.5%)/Al_2O_3 fue de un 19% y un 25% de la original.

Teniendo en cuenta que el catalizador con el 0.5% en peso de Pt es, de los dos catalizadores de platino, el que presenta mayor actividad y menor desactivación, se ha seleccionado esta cantidad de Pt para preparar el catalizador bimetálico PtNi. Este catalizador, junto con los dos catalizadores monometálicos de referencia se ha utilizado en la reacción de reformado seco de metano durante un período de 4 días. En las Figuras 1a y 1b se presentan los datos de conversión de metano y de CO_2 obtenidos.

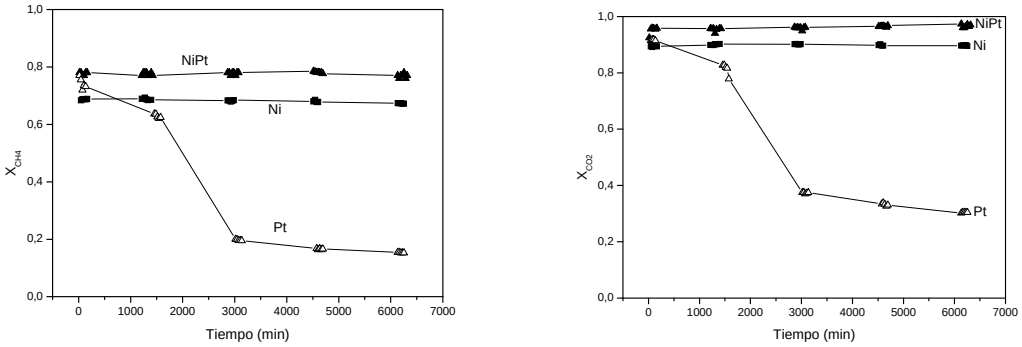


Figura 1: Actividad y estabilidad a largos tiempos de reacción de los catalizadores. Ni(10%)/Al_2O_3, Pt(0.5%)/Al_2O_3 y Ni(10%)Pt(0.5%)/Al_2O_3

El catalizador monometálico de platino sufre una importante desactivación mientras que los dos catalizadores que contienen Ni son estables y el catalizador bimetálico, que contiene una pequeña cantidad de Pt, es algo más activo. En lo que respecta al depósito de carbón durante la reacción, la presencia de una pequeña cantidad de Pt produce una disminución del depósito de carbón desde un 22% en el catalizador de Ni/Al_2O_3 hasta un 7% en el catalizador bimetálico, por lo que sería esperable una mayor estabilidad catalítica del catalizador de NiPt a tiempos de reacción superiores a 4 días.

De acuerdo con los resultados obtenidos por TEM, la notable desactivación del catalizador monometálico de platino es consecuencia de la importante sinterización que experimental el catalizador en las condiciones de reacción. El efecto positivo del platino en el catalizador bimetálico NiPt está relacionado con la mejora de la reducibilidad del Ni, que se ha determinado con medidas de TPR y XPS. Además, el platino también produce efectos de dilución y bloqueo en las partículas de Ni, y esto mejora la actividad catalítica.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Generalitat Valenciana y FEDER (PROMETEO/2009/047) la financiación económica.

BIBLIOGRAFÍA

[1] B. Pawelec, S. Damyanova, K. Arishtirova, J.L. Fierro, L. Petrov, Appl. Catal. A 323 (2007) 188.
[2] K. Tomishige, S. Kanazawa, M. Sato, K. Ikushima, K. Kunimori, Catal. Lett. 84 2002) 69.

CATALIZADORES DE Ru EN TITANOSILICATO MICROPOROSO ETS-10 PARA EL REFORMADO DE CH_4

B. Faroldi[1], L. Cornaglia[1,*], E. Lombardo[1], S. Irusta[2], J. Santamaría[2]

[1]*INCAPE (FIQ, UNL-CONICET), Sgo. del Estero 2829 (3000) Santa Fe, Argentina.*
[2]*INA, Universidad de Zaragoza, Mariano Esquillor s/n (50018), Zaragoza, España.*
*E-mail: *lmcornag@fiq.unl.edu.ar.*

INTRODUCCIÓN

Los catalizadores de rutenio soportados han demostrado ser efectivos en las reacciones de reformado seco de metano para producir hidrógeno [1]. El titanosilicato ETS-10 posee propiedades adecuadas para dispersar fases de Ru, además de la alta capacidad de intercambio iónico, la hidrofilicidad y basicidad. Por otra parte, la fase pura puede ser obtenida en ausencia de agente estructurante.

En este trabajo se presenta la síntesis, caracterización y actividad catalítica de sólidos Ru/ETS-10 para el reformado de seco de metano.

EXPERIMENTAL

Para preparar un gel de composición 4,4 Na_2O/1,4 K_2O/TiO_2/5,5 SiO_2/125 H_2O [2], se usó como fuente de silicio 25,5-28,5 % SiO_2, como fuente de titanio, anatasa, 99,9 % (Aldrich), y además 7,5-8,5 % Na_2O (Merck), NaCl (Carbo Erba), KCl (Riedel de Haen) y KF (Aldrich). El tiempo de síntesis optimizado fue de 24 h. Se incorporó Ru, utilizando como compuesto precursor $RuCl_3.3H_2O$. Se siguieron 3 estrategias: a) intercambio iónico (RuI); b) impregnación a humedad incipiente (RuH); c) incorporación de Ru en el gel de síntesis (RuG).

Para caracterizar las especies presentes en los sólidos se utilizó difracción de rayos X (DRX), adsorción de N_2, reducción a temperatura programada, análisis termogravimétrico, microscopia electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión.

Se evaluó la actividad catalítica de los sólidos en la reacción de reformado seco de metano. La temperatura de reacción y previa reducción fue de 550°C.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Mediante DRX se confirmó la presencia del titanosilicato ETS-10 de alta cristalinidad luego de la incorporación del rutenio. Los cristales sintetizados presentan un área específica de 265 m^2/g y un volumen de poros de 0,12 cm^3/g determinados por adsorción de N_2. Estos valores son comparables a los reportados en bibliografía [2].

En la Figura 1 se muestra una microfotografía de uno de los sólidos sintetizados, con la morfología típica de cristales en forma de bipirámides truncadas, similares a los de trabajos anteriores que utilizan diversas fuentes de Ti [2]. Los tamaños de partículas obtenidos están en el rango de 400-500 nm.

Para estudiar la estabilidad de los sólidos ante los tratamientos térmicos se realizaron análisis termogravimétricos de ETS-10, en flujo de N_2. Estos muestran una

pérdida de masa de aprox. el 10% debido a la eliminación del H_2O de hidratación en la superficie y en el interior de los poros a temperaturas inferiores a los 300°C (Fig. 2). Por otra parte, se determinó la superficie específica de los catalizadores después la reducción a 550°C en flujo de H_2 observándose una variación del 10%.

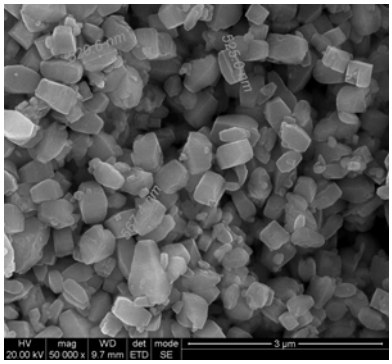


Figura 1. Microfotografías SEM de materiales cristalinos de ETS-10 con tiempo síntesis s= 24h.

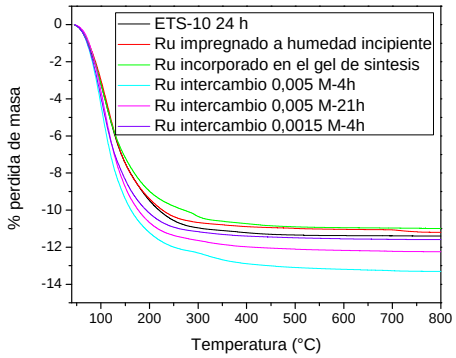


Figura 2. Análisis termogravimétrico de ETS-10 y Ru/ETS-10.

La actividad catalítica de los sólidos RuH y RuI se evaluó en la reacción de reformado seco de metano. Los valores de velocidad de reacción obtenidos para estos catalizadores Ru/ETS-10 son comparables a los Ru/zeolitas reportados en bibliografía (Tabla 1). Ambos catalizadores fueron estables durante 75 horas en reacción. Bueno y colaboradores [3] emplearon zeolitas tipo Y como soporte reportando que estos sólidos poseen una mayor estabilidad que aquellos basados en materiales amorfos como SiO_2 y Al_2O_3. Además con los soportes zeolíticos se obtuvieron mayores relaciones H_2/CO, indicando que éstos desfavorecen la ocurrencia de la reacción del gas de agua.

Tabla 1. Actividad catalítica de catalizadores de Ru para el reformado seco de CH_4

Catalizador	Contenido de Ru (%p/p)	r_{CH4} (mol/g Ru h)	r_{CO2} (mol/g Ru h)
RuH/ETS-10[a]	0,6	21,7	45,0
RuI/ETS-10[a]	4,2	2,4	5,5
Ru/HY[b]	1	1,87	-
Ru/NaY[b]	1	2,44	-
Ru/SiO_2[b]	3	0,53	-

[a]Alimentación: 33%CH_4 v/v, 33% CO_2, 34% Ar; W/F = 4,3 10^{-6} g h ml^{-1}; P = 1 atm
[b]Referencia [3]. Temperatura de reacción = 500°C.

CONCLUSIONES

Los catalizadores Ru/ETS-10 sintetizados fueron activos y estables a la reacción de reformado seco de metano. Estos resultados muestran la potencial aplicación del ETS-10 como soporte en catalizadores de Ru para la producción de H_2.

BIBLIOGRAFÍA

[1] B. Faroldi, C. Carrara, E. Lombardo, L. Cornaglia. *Appl. Catal. A: General* 319 (2007) 38.

[2] J. Rocha, A. Ferreira, Z. Lin, M. Anderson. *Microporous Mesoporous Mater.* 23 (1998) 253.

[3] U.L. Portugal Jr., C.M.P. Marques, E.C.C. Araujo, E.V. Moralesc, M.V. Giotto, J.M.C. Bueno. *Appl. Catal. A: General* 193 (2000) 173.

REFORMADO DE ETANOL CON $Pt/CeO_2/ZrO_2$/BENTONITA: ESTABILIZACIÓN EN REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO DE DOS ZONAS

L. Pérez-Moreno[1], R. Olivera[2], J. Soler[1], J. Herguido[1], V. Cortés Corberán[2], M. Menéndez[1]

[1]*Grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería del Reactor (CREG)*
Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), Zaragoza
[2] *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP-CSIC), Madrid.*
lorenap@unizar.es

INTRODUCCIÓN

La obtención de H_2 a partir de etanol puede efectuarse mediante diversas vías, como reformado con vapor de agua (ESR), oxidación parcial (EPO) o reformado oxidativo con vapor (EOSR). La eficacia de estos procesos depende fuertemente del catalizador utilizado y de las condiciones de trabajo (temperatura de reacción *T*, razón vapor/etanol *S/E*, razón oxígeno/etanol *O/E*,…). Los óxidos mixtos $Ce_xZr_{1-x}O_2$ son un soporte eficaz para estas reacciones, gracias a su alta capacidad de almacenamiento de oxígeno que, unida a la fuerte interacción metal-soporte, favorece la estabilidad del catalizador. No obstante, en trabajos previos en EPO [1] usando un catalizador típico $Pt/Ce_{0,25}Zr_{0,75}O_2$ en lecho fijo, se observó una fuerte desactivación operando a temperaturas próximas a 500º C. Otros autores [2] han encontrado este mismo problema en reacciones de ESR, EPO y EOSR; en estos dos últimos procesos, se ha mejorado la estabilidad, pero a costa de tener una nula selectividad a hidrógeno. La única opción estable para ESR la consiguieron a temperaturas de unos 800º C y con ratios *S/E* iguales o superiores a 3.

En este trabajo se investiga un proceso análogo al EOSR con el catalizador $Pt/Ce_{0,25}Zr_{0,75}O_2$, pero en un reactor de lecho fluidizado de dos zonas (TZFBR) [3]. El objetivo es que la alimentación separada del oxígeno y del etanol permita la obtención de hidrógeno (como en ESR) pero de manera estable, incluso a bajas proporciones S/E, por regeneración del catalizador en la zona oxidativa del reactor.

EXPERIMENTAL

El catalizador se preparó por aglomeración del $Pt(1,2\%)/Ce_{0,25}Zr_{0,75}O_2$ (S_{BET} = 101 m^2/g) investigado previamente [1], junto con bentonita al 95% en peso (S_{BET} = 38 m^2/g) y posterior molienda y tamizado a un tamaño de partícula entre 100 y 250 μm. El sólido final (S_{BET} = 15 m^2/g) se obtiene tras 15 h de calcinación a 700º C. La velocidad mínima de fluidización del catalizador, determinada experimentalmente con N_2 a 600º C, es u_{mf} = 20 $cm^3/(cm^2 \cdot min)$. En el reactor TZFBR, oxígeno y vapor de agua se alimentan en la zona inferior (oxidante) y etanol en la superior (reacción). También se han realizado experimentos en reactor de lecho fluidizado convencional FBR (co-alimentación de reactivos en la zona inferior del lecho). Los gases efluentes se analizan por GC-TCD, y los líquidos condensados por GC-FID, en un cromatógrafo *Varian CP-3800*.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Trabajando a una temperatura intermedia respecto a los antecedentes indicados, de 650º C, se comprobó la viabilidad de alcanzar operación estable en el TZFBR, frente a la pérdida constante de actividad en FBR convencional (Figura 1). Cabe destacar la baja razón *S/E*=0,6 (20% de la estequiométrica para ESR), y la baja proporción de oxígeno (*O/E* = 0,2). En el caso de FBR, la formación de coque se corroboró mediante TGA.

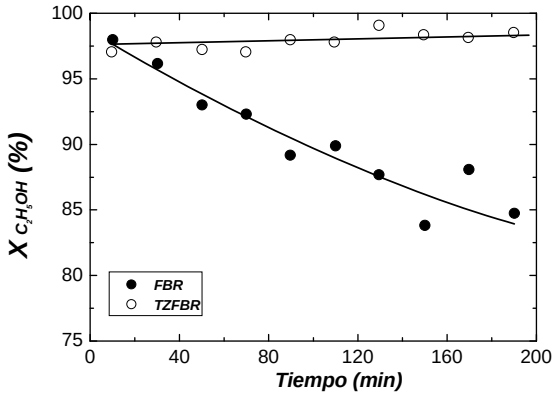


Fig.1.- TZFBR vs. FBR. T = 650º C, u= 3·u_{mf}, $W_{cat.}$= 20 g/zona. O/E = 0,2. S/E = 0,6. N_2/E = 1,2.

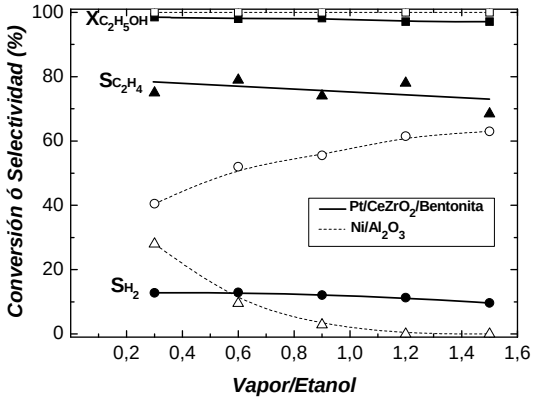


Fig.2.- TZFBR a diferentes S/E. T = 650ºC, u= 2·u_{mf}, $W_{cat.}$= 20 g/zona. O/E = 0,2. N_2/E = 1,8 – S/E.

El comportamiento estable en TZFBR se reproduce para diferentes valores de *S/E* (Figura 2), aunque con baja selectividad a hidrógeno aproximadamente constante y no nula., aun siendo este parámetro inferior al estequiométrico de ESR. Se aprecia una alta selectividad a etileno proveniente de la deshidratación del etanol. Como referencia, en esta figura se recogen (con líneas discontinuas) también resultados obtenidos con un catalizador Ni(1%)/Al_2O_3 en ese mismo reactor y condiciones. En cualquier caso, se abre una línea de optimización de las condiciones de operación con catalizador Pt/$Ce_{0,25}Zr_{0,75}O_2$/Bentonita (aumento de *S/E* y disminución de *T*) para mejorar la selectividad a hidrógeno, estando la estabilidad garantizada con la configuración de reactor TZFBR.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos la financiación del trabajo por la DGI (proyecto CTQ 2007-63420-PPQ) y el MICINN (proyectos MAT2006-12386-C05-03 y ENE2009-14522-C05-05). Raquel Olivera agradece al MICINN la beca predoctoral BES2007-16405.

BIBLIOGRAFÍA

[1] R. Olivera, V. Cortés Corberán, *Europacat IX Book of Abstracts* (2009) 485.

[2] S. M. de Lima, I. O. da Cruz, G. Jakobs, B. H. Davis, L. V. Mattos, F. B. Noronha, *J. Catal.* 257 (2008) 356-368.

[3] M. Menéndez, J. Herguido, C. Téllez, J. Soler, M. P. Gimeno. *PCT Application ES 2009/070241* (2008).

DESARROLLO DE REACTORES ESTRUCTURADOS BASADOS EN MALLAS METÁLICAS DE FILTRACIÓN

V. Martínez-Hansen, N. Latorre, C. Royo, E. Romeo y **A. Monzón**

Instituto de Nanociencia de Aragón. Dpto. de Ing. Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza. e-mail: amonzon@unizar.es

INTRODUCCIÓN

Los reactores catalíticos basados en sustratos metálicos estructurados (e.g. monolitos, filtros o espumas), constituyen una alternativa a los reactores multifásicos convencionales (*slurry* y *trickle bed*) [1-3], debido a su elevada área de contacto, lo que favorece la difusión, y a que no necesitan una etapa adicional de separación del catalizador. Para ello, se puede hacer crecer sobre el sustrato metálico una capa de material nanocarbonoso (MNC), que actuará como soporte del catalizador. En este trabajo se ha estudiado la influencia de la temperatura de oxidación del sustrato metálico, sobre la síntesis de capas de MNC mediante CCVD de etano.

EXPERIMENTAL

Como sustrato metálico se ha utilizado malla Bekaert® (AISI-316), que se somete, *in-situ*, a oxidación, reducción y reacción en termobalanza. La oxidación se realiza con una mezcla de aire/N_2: 50/50, a distintas temperaturas (600-900 ºC), la reducción se lleva a cabo a 700 ºC con una mezcla H_2/N_2: 50/50 y durante la reacción, a 700 ºC y 1 atm, se alimenta una mezcla de $C_2H_6/H_2/N_2$: 47,6/4,8/47,6. La malla y el material carbonoso obtenido se han caracterizado por XRD, XPS, SEM, TEM, Raman y AA.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Durante la oxidación, además del aumento de peso (Figura 1) se produce un aumento del área superficial y de la rugosidad de la malla [4]. Los resultados de XPS y XRD indican que la oxidación produce segregación de Al_2O_3 y FeO principalmente. A partir de los resultados de la Figura 1, se obtiene que la cantidad de óxido formado aumenta linealmente con la Tª de oxidación. Sin embargo, el porcentaje de descenso de peso durante la reducción (respecto al ganado en la oxidación) se mantiene prácticamente constante, lo que indica que la velocidad de segregación de las distintas fases no cambia con la temperatura de oxidación. En la Figura 2 se muestra una micrografía SEM del corte transversal de la malla tras oxidación a 900 ºC en la que se observa la formación de una capa de óxido homogénea alrededor de las fibras metálicas, cuyo espesor aumenta con la temperatura. Tras la reducción y reacción (Figuras 3 y 4), se observa la formación de una capa de material nanocarbonoso, constituida fundamentalmente por nanofibras de carbono (NFC) sin ninguna orientación determinada (Figura 4). En la figura 3 se muestra la influencia de la temperatura de oxidación sobre la evolución de la cantidad de MNC formado durante la reacción. Se observa como a mayor temperatura de oxidación, mayor es la cantidad de MNC formado sobre la malla metálica. Además, el crecimiento lineal de la concentración de carbón a lo largo del tiempo, indica que no se produce la desactivación del metal activo durante reacción [5].

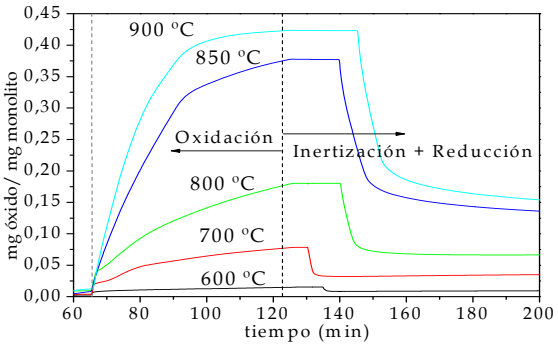


Figura 1. Influencia de la Tª de oxidación sobre la velocidad de oxidación y de reducción.

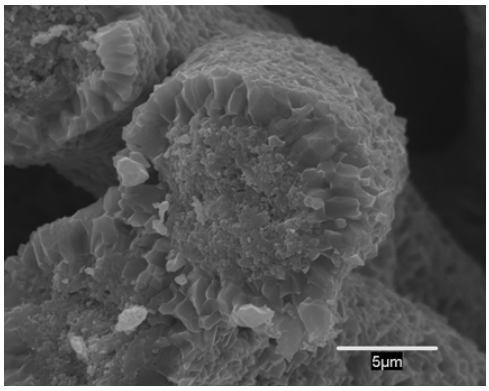


Figura 2. Micrografía SEM tras oxidación a 900 ºC.

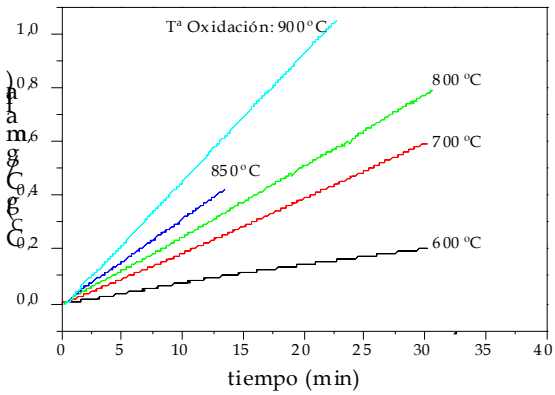


Figura 3. Influencia de la temperatura de oxidación sobre la concentración de carbón.

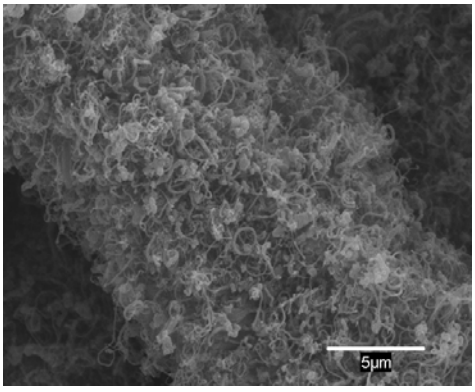


Figura 4. Micrografía SEM tras reacción a 700 ºC. Tª Oxidación: 600 ºC.

La cantidad de MNC formado es proporcional a la masa de óxido formado y por tanto a la cantidad de metal reducida. Esto se debe a que el grado de porosidad desarrollado durante la oxidación permite el acceso de los gases de reacción, así como el crecimiento de las NFCs sin restricciones difusionales. Se ha desarrollado un modelo cinético de oxidación basado en el aumento de la resistencia al transporte de oxígeno al aumentar el espesor de la capa de óxido [6]. Además el modelo desarrollado tiene en cuenta la sinterización del metal durante la oxidación, lo que disminuye la superficie del metal y por tanto la velocidad de oxidación [4]. Los parámetros cinéticos de la etapa de oxidación presentan una buena correlación con los de la cinética de crecimiento de carbón [7].

Agradecimientos. Los autores agradecen la ayuda financiera del MICINN, proyectos CTQ 2007-62545/PPQ, y CTQ2010-16132.

BIBLIOGRAFÍA

[1] G. Kolb, V. Hessel, *Chem. Eng. J.*, 98 (2004) 1.
[2] P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, *Appl. Catal. A-General*, 253 (2003) 337.
[3] P. Tribolet, L. Kiwi-Minsker, *Catal. Today* 102 (2006) 15.
[4] R.L. Vander Wal, L.J. Hall, *Carbon* 41 (2003) 659.
[5] N. Latorre y cols.; J. Phys. Chem. C, 114 (2010) 4773.
[6] V.P. Zhdanov, B. Kasemo, *Chem. Phys. Letters* 452 (2008) 285.
[7] H. J. Grabke, *Materials and Corrosion* 54 (2003), 736.

HIGH-PRESSURE FIXED-BED MICROREACTION SYSTEM FOR HETEROGENEOUSLY CATALYZED REACTIONS

Atul Bansode, Bertram Kimmerle and Atsushi Urakawa

Institute of Chemical Researh of Catalonia(ICIQ), Av. Països Catalans, 16, 43007 C, Spain
abansode@iciq.es, aurakawa@iciq.es

INTRODUCTION

Various important large-scale chemical processes, such as Fisher-Tropsch synthesis, autothermal and steam reforming reactions, water-gas shift reaction, employ heterogeneously catalyzed reactions in fixed-bed reactor system. For the best performance, the catalyst and the reactor should be comprehensively optimized. Due to the inherent complexity of heterogeneously catalyzed reactions, the proper establishment of the reactor system is of critical importance. Parameters like temperature, pressure and space velocity play an important role in increasing the performance of the reaction. Although sometimes elevated pressure conditions are applied, most of the reactions are being carried out at ambient pressure. High-pressure approaches are interesting in converting thermodynamically inert molecules into value products and may yield new and exciting results. An important field of increasing interest is the reduction of CO_2 by means of hydrogenation or reforming reactions [1], thereby contributing to the reduction of greenhouse gas effects and carbon recycling.

Advantages of micro-reactors are improved heat and mass transfer [2-4], increased space-time yield [5], increased reaction selectivity control [6] and the ability to handle dangerous chemicals more safely. Particularly for high-pressure reactions, the safety issues are greatly improved using such reactors. We developed a high-pressure (up to 400 bar) and high temperature (up to 500 °C) fixed-bed micro-reactor system combined with online GC-analysis. The reactor system is being tested for reverse water-gas shift and CO_2 reforming reactions.

REACTOR DESIGN

A schematic view of the high-pressure reactor system is shown in Figure 1. Pure gases/gas mixtures and liquids/liquefied gases can be separately fed to the reactor. The desired high gas-pressure is achieved by a gas boosting system, and subsequent mass flow controllers feed an adjusted flow to the reactor. A high-pressure syringe pump is used to supply the desired liquid flow. The pressure in the reactor is maintained by a back-pressure regulator connected to the outlet of the fixed-bed micro-reactor. The expanded product gas mixture is carried to the online gas analysis at ambient pressure through heated lines to avoid any condensation of products. The GC is equipped with two parallel channels *viz.* TCD and FID. Separation of gases is achieved by means of mole-sieve and PlotQ columns in series; the liquid products are analyzed on a CP wax column connected to the FID.

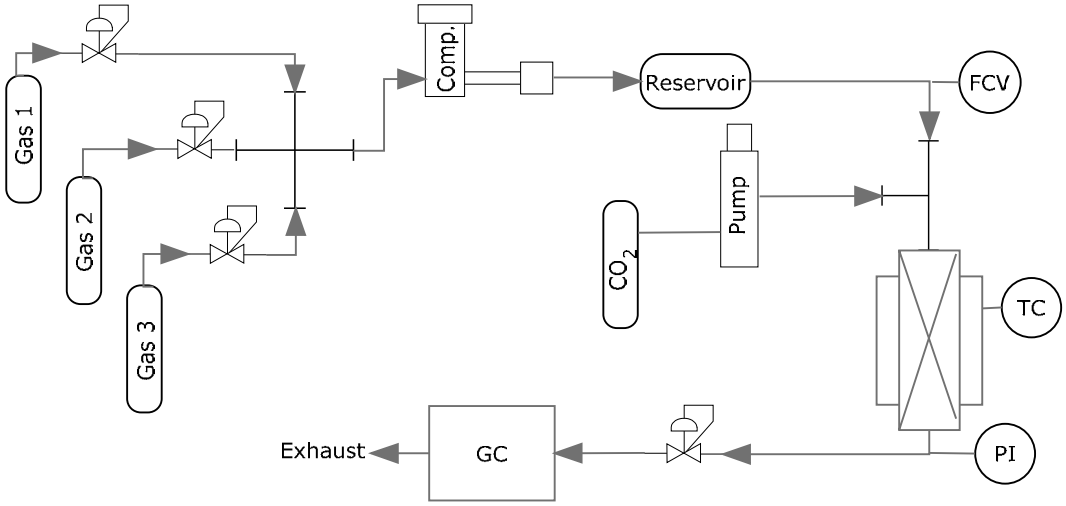


Figure 1: Schematic view of the high-pressure reaction system.

COMMISSIONING AND INITIAL STUDIES

As liquids and gases are fed to the system simultaneously, a great challenge for the validation of the reactor system is to attain stable flow under high pressure at low flow-rate (some microliters per minute at up to 400 bar). Flow stability and stationary conditions were achieved over the whole reactor system with various gas/liquid mixtures at different reactor temperatures. Gas compositions were determined by GC-analysis which was calibrated for all the products.

The test reaction, which is being carried out, is the hydrogenation of CO_2 to methanol and higher alcohols. Supported Cu-based mixed oxide catalysts are being evaluated at high pressure. Preliminary results show improved selectivity towards methanol formation under the reaction conditions of 380 bar and 220 °C. The ongoing study in combination with spectroscopic methods will shed more light on the possibilities and advantages of our new high-pressure system and its application to chemical processes like CO_2 reduction and the reverse water-gas shift reaction.

REFERENCES

[1] V. N. Ipatieff, G. S. Monroe *J. Am. Chem. Soc.*, 1945**,** *67* (12), pp 2168–2171
[2] E.R. Delsman, M.H.J.M. de Croon, G.J. Kramer, P.D. Cobden, Ch. Hofmann, V. Cominos, J.C. ,Chem. Eng. J. 101 (August (1–3)) (2004) 123–131.
[3] D. Gobby, P. Angeli, A. Gavriilidis,J. Micromech. Microeng. 11 (March (2)) (2001) 126–132.
[4] S. Hardt, F. Schönfeld, AIChE 49 (March (3)) (2003) 578–584.
[5] M.W. Losey, R.J. Jackman, S.L. Firebaugh, M.A. Schmidt, K.F. Jensen, J. Microelectromech. Syst. 11 (December (6)) (2002) 709–717.
[6] P.D.I. Fletcher, S.J. Haswell, E. Pombo-Villar, B.H. Warrington, P. Watts, S.Y.F. Wong, X. Zhang, Tetrahedron 58 (June (24)) (2002) 4735–4757.

RECUBIRMIENTO DE MONOLITOS DE MALLAS METÁLICAS APILADAS PARA LA ELIMINACIÓN DE HOLLÍN

E. Banus[1], O. Sanz[2], E. E. Miró[1], M. Montes[2].
1 Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE, FIQ-UNL-CONICET), Santiago del Estero 2829, 3000 Santa Fe, Argentina.
[2] Laboratorio de Catálisis, Grupo Ingeniería Química, Departamento de Química Aplicada, Facultad de Ciencias Químicas de San Sebastián, UPV-EHU. P° Manuel de Lardizábal, 3, E-20018 San Sebastián, España. Email: oihane.sanz@ehu.es

INTRODUCCIÓN

Los catalizadores convencionales formados por lechos de partículas presentan una serie de limitaciones, como son el acceso no homogéneo de los reactivos a la superficie catalítica y la elevada pérdida de carga. Los soportes estructurados formados por canales o poros permiten solventar estas limitaciones, ya que son sistemas que permiten disociar las funciones catalíticas de las físicas [1]. Los sistemas estructurados están clasificados en cuatro grandes grupos: las mallas, las espumas, los monolitos y los reactores de microcanales. Podría ser interesante la aplicación de estas estructuras en el post-tratamiento de gases de escape de motores diesel. Uno de los problemas que presentan estos motores es la emisión de hollín y NOx. Entre las diferentes opciones para eliminar el hollín, se encuentra la estrategia de atrapar el hollín en un filtro y luego quemarlo con la ayuda de un catalizador depositado en su superficie [2]. Por tanto, los soportes estructurados interesantes para esta aplicación podrían ser las mallas metálicas, que pueden actuar como filtro para retener el hollín y, además, su superficie permite depositar catalizadores de forma adecuada. El objetivo de este trabajo es preparar monolitos de mallas apiladas de acero AISI 304 y depositar en él el catalizador Co,Ba,K/CeO_2 para la eliminación de hollín de motores diesel.

EXPERIMENTAL

Para la confección de los monolitos se construyó en un primer paso un cartucho cilíndrico soldado (Figura 1-a) de acero inoxidable AISI 304 (50µm, Goodfellow), de 16 mm de diámetro, y una altura que depende de la cantidad de discos de mallas que deseemos colocar (5-40 discos). Los discos de mallas metálicas fueron corrugadas para mantenerlos ligeramente separados y cortados (Figura 1-b y c) en un dispositivo diseñado para tal fin e introducidas dentro del cartucho como se muestra en la Figura 1-d. Una vez confeccionado el monolito metálico se procedió a lavarlo en agua y metanol, durante 30 min ultrasonidos, tras lo cual se calcinó los durante 1 hora a 900 °C en 100 ml/min de aire seco, para generar una capa de óxidos que además de proteger el acero promueve la adherencia del catalizador sobre la superficie metálica [3]. El CeO_2 fue depositado por recubrimiento por inmersión (washcoating) utilizando una suspensión comercial CeO_2 colloidal de Nyacol (20%p/p, η=10cp, Dp=10-20 nm). Después se

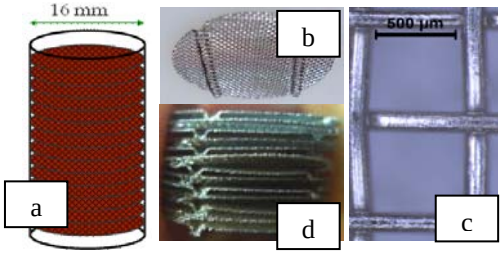


Fig. 1. Construcción del monolito mallas. Monolito (a), malla metálica (b,c), apilamiento de placas (d)

calcinaron a 300 ºC durante 2 h. Los monolitos preparados se caracterizaron mediante microscopía óptica, SEM y test de adherencia.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La calcinación produjo un aumento de peso promedio del 0,20%, lo que puede traducirse en una ganancia en peso de 0,07 mg/cm^2. La superficie del acero tras la calcinación se cubre de óxidos tipo espinela M´M_2O_4 (M´=M= Mn, Fe, Cr) con una adherencia después del test del 100% (Fig. 2-a).

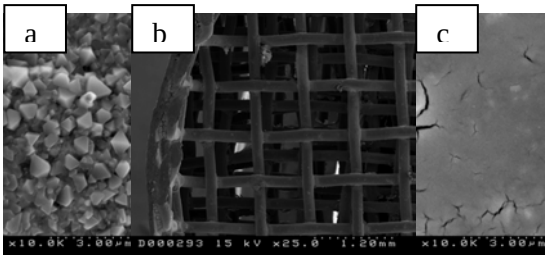


Fig. 2. Microscopia SEM: (a) Superficie malla después de la calcinación; (b) y (c) Monolito de malla recubierto con CeO_2.

Las condiciones estándar de recubrimiento por inmersión de monolitos de canal longitudinal no fueron adecuadas para recubrir monolitos de mallas apiladas, ya que la luz de malla quedaba taponada por el CeO_2. Por tanto, se estudiaron suspensiones de diferente viscosidad, el sistema de eliminación de exceso y el proceso de secado. Las condiciones de recubrimiento adecuados fueron la eliminación de exceso por centrifugado (600 rpm y 5 min) y el secado se realizó bajo flujo de aire caliente durante 1 hora. Las imágenes de SEM de la Fig. 2-b y c muestran un recubrimiento homogéneo sin taponamiento de la luz de malla, aunque se observan algunos puntos de acumulación en el cartucho y la intersección de los filamentos. La Tabla 1 muestra los resultados de test de adherencia. Al aumentar la masa de CeO_2 depositado, se observa que la adherencia disminuye debido al aumento de material acumulado en las intersecciones y junto al cartucho. Sin embargo, al aumentar el número de discos la adherencia aumenta significativamente Esto puede indicar que al aumentar el número de mallas las acumulaciones de CeO_2 que pudiera haber influyen menos. En todos los casos, se observa que tras el 1ª test de adherencia, el recubrimiento se mantiene adherente. Esto puede deberse a que en el 1ª test se desprende el material que ha quedado acumulada, y el resto de material queda perfectamente adherido.

Tabla 1. Test de adherencia

Nº Recub.	CeO_2 mg/cm^2	Nº discos	Adherencia (%)		
			1ª	2ª	3ª
10	1	5	50	44	41
20	2	5	34	30	29
20	2	10	63	56	56

Actualmente, se está estudiando el depósito de catalizador final incluyendo Co, Ba y K además del Ce.

AGRADECIMIENTOS: Los autores agradecen el soporte económico al CONICET (financiación de estadías breves en el exterior de E.D.B.), al Gobierno Vasco (CTP08-02), y a la UPV/EHU (GIU07/63 y "Ayuda de especialización de investigadores doctores en la UPV/EHU" de O.S.)

Bibliografía.

[1] P. Avila, M. Montes, E. Miró, *Chem. Eng. J. 109* (2005) 11.
[2] E.D. Banús, M.A. Ulla, E.E. Miró, V.G. Milt, *Appl. Catal. A: General* 393 (2011) 9.
[3] L.M. Martínez, O. Sanz, M.I. Domínguez, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, *Chem. Eng. J.* 148 (2009) 191

DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE ETANO SOBRE CATALIZADORES MIXTOS DE Ni-W-O.

B.Solsona [1], P.Concepción [2], A.Dejoz[1], F. Ivars[2], I.Vázquez[1], J.M. López Nieto[2]

[1] *Departamento de Ingeniería Química, Universitat de Valencia, ETSE, 46100 Burjassot – Valencia*
[2] *Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Av. Naranjos s/n, 46022 Valencia*
jmlopez@itq.upv.es

INTRODUCCIÓN

El etileno es la materia prima más empleada en la industria petroquímica y por tanto el estudio de su obtención de una manera fácil y barata es de gran importancia. Actualmente el etano se obtiene principalmente a través del proceso denominado pirólisis con vapor, proceso muy ineficiente energéticamente hablando. Una alternativa interesante para obtener etileno, tanto desde el punto de vista energético como medioambiental, sería la deshidrogenación oxidativa (DHO) de etano, proceso mucho más simple que además salvaría muchos de los problemas técnicos que presenta la pirólisis con vapor [1]. Entre los diversos catalizadores activos y selectivos para le DHO de etano se encuentran los catalizadores basados en niquel soportado o promovido por metales/óxidos metálicos con características adecuadas [2,3]. En este trabajo se muestra el efecto promotor del óxido de wolframio, y cómo la presencia de wolframio en catalizadores Ni-W-O mejora significativamente la selectividad a etileno. Además, se ha observado que la formación directa de etileno y la descomposición del etileno formado se pueden controlar variando la relación Ni/W.

EXPERIMENTAL

Se han preparado catalizadores basados en óxidos mixtos de Ni-W-O mediante la evaporación de disoluciones acuosas de wolframato amónico y nitrato de níquel a 90ºC. Posteriormente estos materiales se calcinaron en aire a 500ºC. Los catalizadores se han caracterizado mediante diversas técnicas: FT-IR, DRX, Intercambio isotópico de oxígeno, Adsorción de CO (FTIR), XPS, Raman y adsorción de N_2.

Los ensayos catalíticos se han llevado a cabo en el rango de 200 a 500ºC, alimentando una mezcla gaseosa de etano/oxígeno/helio con una relación molar de 30 /30 /40 y variando el caudal total (25-200 ml/min) y la masa de catalizador (0.1-2.0 g), con el fin de obtener diferentes conversiones a una misma temperatura de reacción.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La conversión de etano durante la DHO de etano sobre estos materiales disminuye a medida que aumenta el contenido de wolframio, mientras que el óxido de wolframio puro muestra una actividad muy baja en el intervalo de temperaturas de reacción estudiado. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en los experimentos de TPR-H_2, en los que se observa que la reducibilidad de las especies de níquel disminuye con la

incorporación de wolframio. Por tanto podemos concluir que los centros activos serán las especies de Ni en superficie. Por otra parte, el NiO muestra una selectividad a etileno muy baja (Fig. 1), mientras que la incorporación de wolframio mejora la selectividad inicial a etileno. En catalizadores con relaciones atómicas [W/(Ni+W)]x100 menores de 36 no se aprecian cambios de la selectividad a etileno con la conversión de etano (la reacción consecutiva es muy baja). Sin embargo, en el caso de los catalizadores ricos en W, la selectividad inicial a etileno es muy alta (>90%), pero disminuye conforme aumenta la conversión de etano (Figura 1).

.

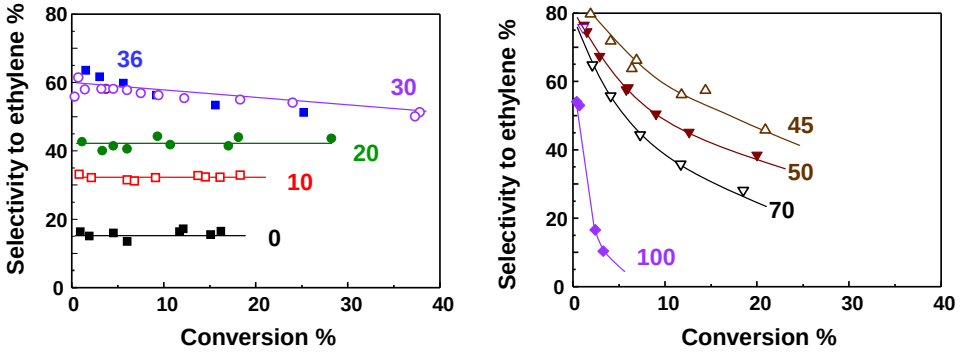


Figura 1. Variación de la selectividad a etileno con la conversión de etano. Condiciones de operación: T=400-450 ºC; 30% C_2/ 30% O_2 / 40% He. Nota: El número mostrado en las gráficas corresponde al contenido de W definido como la relación atómica: [W/(Ni+W)]x100.

Los resultados de XPS (Ni2p3/2) indican un desplazamiento de la energía de ligadura a valores mayores en los materiales con W, lo que sugiere cambios en el entorno y estado de oxidación del níquel superficial cuando se incorpora wolframio en el material. Se modifican las especies Ni^{2+} de la superficie del catalizador favoreciendo especies menos reactivas pero más selectivas. Además, los experimentos de intercambio isotópico de oxígeno han mostrado que conforme aumenta el contenido de W se produce un aumento en la proporción relativa de $^{16}O_2$ (lo que indica la implicación del oxígeno de red), con respecto de $^{16}O^{18}O$ (oxígeno superficial disociado). Así, las diferencias en la selectividad inicial a etileno para los catalizadores Ni-W-O con distinta composición, se puede explicar por los cambios tanto en el tipo de especies superficiales de Ni como por la naturaleza de las especies de oxígeno formadas en la superficie del catalizador.

Por último, la disminución de la selectividad a etileno con la conversión de etano en catalizadores con altos contenidos de wolframio (debido a la descomposición de etileno) se puede relacionar con el aumento de la concentración de centros ácidos Lewis en la superficie de estos catalizadores (determinado por FTIR de CO adsorbido). Sin embargo, los catalizadores con bajos contenidos de wolframio, que no muestran descomposición de etileno, presentan una concentración de centros Lewis muy baja.

Los autores agradecen a la Generalitat Valenciana (proyecto ACOMP/2010/091) la financiación.

BIBLIOGRAFÍA

[1] F. Cavani, N. Ballarini, A. Cericola, Catal. Today 127 (2007) 113.
[2] E. Heracleous, A.F. Lee, K. Wilson, A.A. Lemonidou, J. Catal. 231 (2005) 159.
[3] B. Solsona, A.M. Dejoz, I. Vázquez, F. Ivars, J.M. López Nieto, Top. Catal. 52 (2009) 751.

CATALIZADORES NANOESTRUCTURADOS MoVNbTeO SOPORTADOS EN γ-Al_2O_3 PARA LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN PARCIAL DE PROPANO

R. López [1], **M.O. Guerrero-Pérez**[2], **M.A. Bañares**[1]

[1] *Catalytic Spectroscopy Laboratory, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, C/Marie Curie 2, Cantoblanco, Madrid, E-28049*
[2] *Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Málaga; Málaga, E-29071*

INTRODUCCIÓN

Los procesos que conducen a la producción industrial de acrilonitrilo y ácido acrílico a partir de propano han generado gran interés en los últimos años [1]. El sistema catalítico multióxido MoVNbTeO es prometedor en ambos procesos. Para estos catalizadores se han descrito varias fases, entre las que destacan una fase ortorrómbica denominada M1; otra fase hexagonal llamada M2 [2] y una tercera fase tipo rutilo [3]. La cooperación entre estas tres fases es esencial para tener un catalizador eficaz en la (amon)oxidación parcial de alcanos. El presente trabajo contempla la preparación de catalizadores nanoestructurados MoVNbTeO. Las nanopartículas de óxido se han soportando en γ-Al_2O_3 para evitar su sinterización. La actividad del catalizador nanoestructurado es comparada con la de las fases activas M1 y rutilo másicas convencionales.

EXPERIMENTAL

El catalizador soportado fue preparado a partir de heptamolibdato de amonio tetrahidratado $(NH_4)_6Mo_7O_{24}4H_2O$, metavanadato de amonio NH_4VO_3, complejo soluble de amonio-Nb (Niobium Products) y ácido telúrico $Te(OH)_6$. Se adicionó γ-Al_2O_3 a la disolución y se llevó a sequedad en un rotavapor. El sólido resultante se secó durante 12 horas a 120°C y se calcinó en atmosfera de nitrógeno. Como referencia, se prepararon fases másicas tipo rutilo y M1 [4]. Los sólidos resultantes se caracterizaron por espectroscopia Raman, XRD, HRTEM y la actividad catalítica se evaluó en la reacción de oxidación de propano [4].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra los patrones de difracción de Rayos X, se puede apreciar las fases $Te_2M_{20}O_{57}$ ($Te_2M_{20}O_{57}$; M= Mo,V,Nb), MoO_2 y MoVNbTeO rutilo así como la formación de las fases puras másicas. En la Figura 2 se presentan los espectros Raman de cada catalizador, el espectro del catalizador soportado presenta una amplia banda entre 820-840 cm^{-1} debida a la presencia de la fase rutilo, las bandas a 821 y 459 cm^{-1} son debidas a las vibraciones Mo-O-M (M=Mo,V) de la fase $Te_2M_20_{57}$ (fase M1) altamente distorsionada en la superficie de la alúmina. La banda hacia 990-1030 cm^{-1}, característica de los enlaces Mo=O y/o V=O, demuestra la existencia de fases óxido dispersas en la superficie de la alúmina. La Figura 3 muestra las imágenes obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Alta Resolución, las cuales confirman la presencia de nanopartículas tipo M1 en la superficie del soporte. La Figura 4 muestra los resultados de actividad catalítica en la Oxidación Parcial de Propano. Estos resultados

muestran que el catalizador soportado es el más activo que las fases másicas, con una selectividad hacia ácido acrílico elevada (45%).

CONCLUSIONES

Los resultados demuestran cómo es posible preparar nanopartículas de fase activa multióxido (MOVNbTe) sobre la superficie de un soporte (Al_2O_3); y cómo este catalizador nanoestructurado presenta rendimientos hacia ácido acrílico más elevados que los correspondientes catalizadores másicos convencionales.

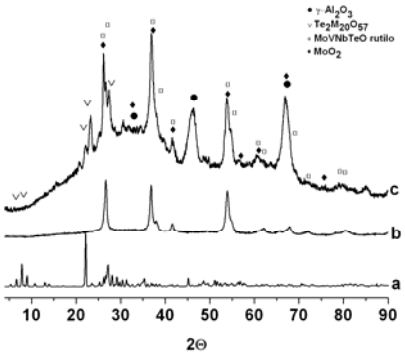


Figura 1. Patrones de Difracción de Rayos X, a) fase M1, b) MoVNbTeO-rutilo y c)$Mo_5V_4Nb_{0.5}Te_{0.5}$-γAl_2O_3

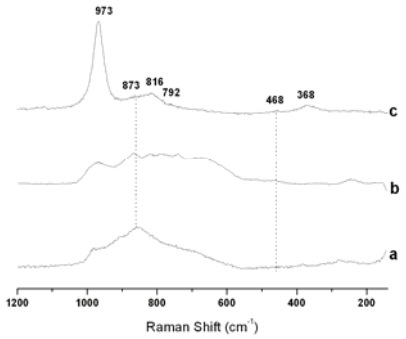


Figura 2. Espectros Raman deshidratados a T=200ºC en flujo de aire seco, a) fase M1, b) MoVNbTeO-rutilo y c)$Mo_5V_4Nb_{0.5}Te_{0.5}$-γAl_2O_3

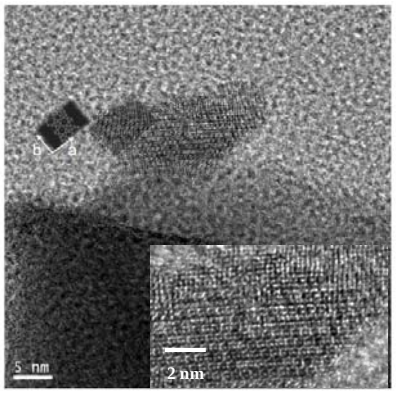


Figura 3. Microscopia Electrónica de Alta Resolución del catalizador $Mo_5V_4Nb_{0.5}Te_{0.5}$-γAl_2O_3

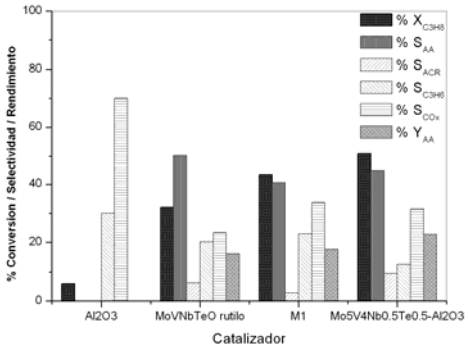


Figura 4. Actividad Catalítica en la Oxidación parcial de Propano, AA=Ácido Acrílico, ACR= acroleína.

AGRADECIMIENTOS

Ministerio de Ciencia e Innovación (CTQ2008/04261/PPQ). R.L.M. agradece a MAEC-AECID (España) la beca predoctoral. Los autores agradecen a Olaf Torno (SASOL Germany GmbH) la alúmina.

BIBLIOGRAFÍA

[1] M.O. Guerrero-Pérez, J.L.G. Fierro, M.A. Vicente, M.A. Bañares, J. Catal. 206 (2002) 339
[2] M.O. Guerrero-Pérez, L.J. Alemany, Appl. Catal. A341 (2008) 119
[3] J. Holmberg, R.K. Grasselli, A. Andersson, Top. Catal. 23 (2003) 55
[4] R. López-Medina, J.L.G. Fierro, M.O. Guerrero-Pérez, M.A. Bañares, Appl. Catal. A 375 (2010) 55

Efecto de la co-alimentación de O_2 en la oxideshidrogenación de etano con CO_2 sobre ZrO_2-CeO_2 nanoestructurado dopado con calcio

P. Navarro [1], **A. Gómez** [2], **E. Martinez**[2], **V. Cortés Corberán** [1]

[1] *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP-CSIC), C/ Marie Curie 2, 28049 Madrid*
[2] *Instituto de Ciencia de Materiales de la Universidad de Valencia (ICMUV),*
E-mail de contacto: pnavarro@icp.csic.es

INTRODUCCIÓN

La oxideshidrogenación (ODH) se considera una muy buena alternativa al proceso convencional de craqueo con vapor de agua de etano para la obtención de etileno. Sin embargo, la fuerte capacidad oxidativa del oxígeno molecular disminuye la selectividad a olefina. Por ello el uso de un oxidante más débil, como el CO_2, en lugar de O_2, hace esperar una mejora en la selectividad. Trabajos previos en nuestro grupo [1] sobre la ODH de etano (ODE) con CO_2 han demostrado que la incorporación de átomos de calcio (10% molar) en la red de CeO_2 nanométrico reduce la actividad del catalizador, pero mejora de manera muy significativa la selectividad a olefina. Por otra parte, la selectividad a olefina y la eficiencia del CO_2 de catalizadores nanométricos de CeO_2-ZrO_2, presentan un máximo para un 20-30% molar de Ce [2]. Sin embargo, la actividad específica de estos últimos es muy baja. Para mejorarla, en este trabajo se ha preparado un catalizador de composición $(Zr_{0.7}Ce_{0.3})_{0.95}Ca_{0.05}O_2$, para combinar los efectos positivos del Ca y del contenido óptimo de Ce, y se ha investigado su actividad en la ODE con CO_2, y el efecto de la co-alimentación de O_2 en dicha reacción.

EXPERIMENTAL

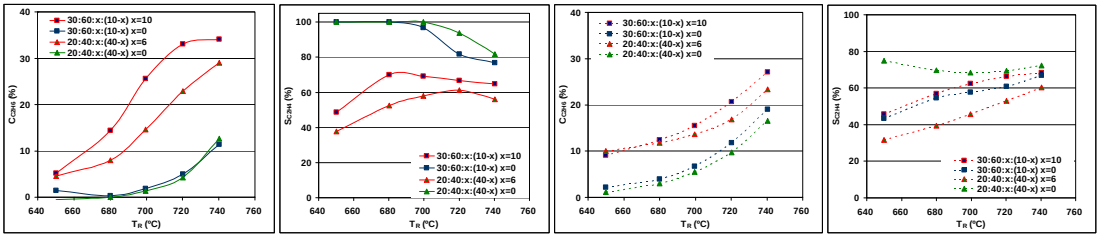
El catalizador $(Zr_{0.7}Ce_{0.3})_{0.95}Ca_{0.05}O_2$ se preparó a partir de los correspondientes acetatos, por el método de liofilización ("freeze-drying") descrito en la bibliografía [3], y calcinación a 500º C, 5 h, y se ha caracterizado mediante adsorción de N_2, DRX, XPS y SEM. Su actividad en la ODE se ha evaluado en el intervalo de temperaturas de reacción (T_r) 650-740 ºC, usando 500 mg de catalizador. Para evaluar el efecto de la concentración de los reactivos y de la adición de O_2 se usaron alimentaciones con razones molares C_2H_6:CO_2 y C_2H_6:O_2 constantes y se modificaron la concentración y el flujo totales. Por ello, las composiciones molares ensayadas fueron C_2H_6:CO_2:O_2:He = 20:40:x:40-x (x=6) y 30:60:x:10-x (x=10) con un flujo total de gas de 100 y 80 ml/min, respectivamente. La contribución de la reacción homogénea se estudió mediante ensayos en blanco, sustituyendo el catalizador por SiC. Reactivos y productos se analizaron en línea por cromatografía gaseosa en un MicroGC Varian.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de XPS indican que la razón superficial Ce/Zr es ligeramente inferior a la nominal y muestra la existencia de grupos carbonatos superficiales, posiblemente relacionados con la presencia de Ca. El área específica es moderada (12 m^2/g), algo menor a la del óxido homólogo sin Ca. El difractograma de rayos X del catalizador se corresponde con la fase ZrO_2 tetragonal, sin detectarse picos asignables a CeO_2 o CaO, por lo que Ca y Ce se han debido incorporar a la red del ZrO_2 y no hay

segregación de fases. Aunque la calcinación inicial fué a 500 ºC, la estructura cristalina permanece inalterada tras su uso en reacción a 700º C, con sólo una ligera disminución de la intensidad de los picos, lo que indica su alta estabilidad térmica.

En todas las condiciones de reacción ensayadas, la conversión de etano (C_{C2H6}) aumenta con la T_r. Los productos principales, tanto sin (fase homogénea) como con el catalizador, son C_2H_4, CO, CH_4, H_2O e H_2; además se identifican pequeñas cantidades de C_3H_8 y C_3H_6. Para la reacción homogénea (figura 1, a y b) la conversión máxima es un 12% cuando sólo se alimenta CO_2, pero selectividad a C_2H_4 (S_{C2H4}) es muy alta y sólo disminuye a T_r > 720º C, caída acompañada por la producción de C_3H_8 y C_3H_6. Esto corresponde a una deshidrogenación por vía térmica, sin radicales oxigenados. La co-alimentación de O_2 aumenta la C_{C2H6} homogénea, que alcanza hasta un 30% con la alimentación más concentrada. Sin embargo, la S_{C2H4} es muy inferior y se estabiliza entre 55-65% para $T_r \geq 700$ºC. Ambos hechos son explicables por la formación de radicales de oxígeno o parcialmente oxigenados, que atacan a los radicales alquílicos.



a b c d

Figura 1. Evolución de la conversión de C_2H_6 y selectividad a C_2H_4 con la temperatura de reacción T_r: (a) y (b) reacción homogénea;(c) y (d) con catalizador.

De modo similar, en la reacción con catalizador (fig. 1, c y d) la co-alimentación de O_2 aumenta el grado de avance de la reacción, llegando a C_{C2H6} = 28% para la alimentación más concentrada. Sin embargo, la S_{C2H4} es menor (45-70%) que sin catalizador, aunque aumenta con la T_r (excepto con alimentación 20:40:40, en que apenas varía). Para ambas alimentaciones sin O_2, el catalizador aumenta la C_{C2H6}, a costa de la S_{C2H4}. Sin embargo, cuando se co-alimentan CO_2 y O_2 el efecto del catalizador es más complejo, puesto que la C_{C2H6} es menor que en fase homogénea, para Tr $\geq$ 700º C. Esto parece indicar que el catalizador inhibe alguna de las reacciones radicalarias en fase homogénea. El efecto de co-alimentar O_2 en la S_{C2H4} depende de la concentración de reactivos: no varía con la más alta, pero empeora mucho la S_{C2H4} con la más diluida, que es muy superior si se alimenta sólo CO_2 (70-80 %). Sin embargo, este último efecto es debido a la gran diferencia en conversión a igualdad de T_r, ya que el rendimiento a eteno incluso mejora ligeramente. Por tanto el mayor efecto del O_2 sería, en este caso, potenciar las reacciones paralelas, sin afectar mucho la ODH.

Agradecimientos: Trabajo financiado por el MICINN (CTQ2008-03027-E) en el marco de proyecto AL2OL, de la ERA-net ACENET.

BIBLIOGRAFÍA

[1] R.X. Valenzuela, G. Bueno, V. Cortés Corberán, Y. Xu, Ch. Chen., *Catal. Today* 61 (2001) 43
[2] A.P.M. Monteiro, J. Navas, F. Sapiña, E. Martínez, M.C. Rangel, V. Cortés Corberán. Oral in *The Congress of Nanocatalysis: Fundamental & Applications* in Dalian (China) July, 2008.
[3] R.X. Valenzuela, G. Bueno, A. Solbes, F. Sapiña, E. Martínez, V. Cortés Corberán, *Top. Catal.* 15 (2001) 181.

EPOXIDACIÓN DE CICLOHEXENO CON HIDROPERÓXIDO DE TERTBUTILO CON CATALIZADORES HETEROGÉNEOS DE MOLIBDENO

S. Morales-delaRosa, J. M. Campos-Martin, P. Terreros y J. L. G. Fierro

Grupo de Energía y Química Sostenibles. Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, c/ Marie Curie, 2, Cantoblanco. 28049 Madrid. http://www.icp.csic.es/eqs/
e-mail: smorales@icp.csic.es

INTRODUCIÓN

Los epóxidos son compuestos químicos de gran importancia como especies intermedias en la preparación de gran variedad de compuestos químicos que se emplean en la industria química básica y la obtención de productos de alto valor añadido [1]. A pesar de la gran cantidad de estudios que se puede encontrar en la literatura científica, la epoxidación de alquenos sigue siendo un reto. Se han desarrollado muchos procesos para la preparación de epóxidos, pero la tecnología más extendida es la epoxidación de alquenos con hidroperóxidos en presencia de catalizadores [1]. El centro activo de los catalizadores más empleados es un metal de transición de alto estado de oxidación, tales como: Mo (VI), Ti (IV), V (V), W (VI)...[2, 3]. Los catalizadores basados en molibdeno son los que presentan un mayor rendimiento en la epoxidación de alquenos con hidroperóxidos orgánicos tanto a escala de laboratorio como industrial. La mayor parte de los sistemas catalíticos de molibdeno estudiados son en fase homogéneos, debido a que suelen ser más activos que los de fase heterogéneos, principalmente porque la transferencia de materia es mucho más eficiente con catalizadores homogéneos que con sistemas heterogéneos. Por el contrario, los catalizadores homogéneos son muy difíciles de separar del medio de reacción a la salida del reactor y en consecuencia difíciles de reutilizar y reciclar, lo que implica un coste adicional en el propio proceso [1].

Este trabajo se llevó a cabo con el objetivo de investigar tanto la incorporación de molibdeno en diferentes soportes de sílice como su actividad catalítica para la epoxidación de ciclohexeno con hidroperóxido de tertbutilo.

EXPERIMENTAL

Los catalizadores se prepararon a partir de tres soportes mesoporosos de sílice: dos geles de sílice (Silicycle y Silicycle F40) y un sustrato mesoestructurado (SBA-15 preparado conforme a la bibliografía [4]). Tanto para la preparación de los catalizadores como para la reacción de epoxidación se realizó en un reactor de tanque agitado discontinuo (Mettler-Toledo Easy Max.). Para la incorporación de molibdeno se disolvió el precursor de molibdeno (bis(acetilacetonato)dioxomolibdeno(VI), [$MoO_2(acac)_2$]) en el disolvente, bajo agitación se añadió el soporte (0.1 g/mL) y se calentó a reflujo. Los disolventes utilizados fueron: tetrahidrofurano (THF), etanol, THF/agua y etanol/agua El sólido obtenido se filtró y lavó dos veces con 50 mL de disolvente utilizado. Por último, el sólido se secó a temperatura ambiente. Estos sólidos se caracterizaron mediante: análisis químico (ICP-OES), isotermas de adsorción de N_2 a -196 ºC, FTIR, Raman, DRS, UV-Vis y XPS.

Para la medida de la actividad catalítica se añadieron 16,6 g de ciclohexeno y 12,0 g de una disolución 5M de hidroperóxido de tertbutilo (TBHP) en decano. La mezcla se calentó a la temperatura de reacción (65-80 ºC) y se añadió el catalizador (55 ppm Mo). La concentración de TBHP se midió por valoración yodométrica estándar. El resto de los compuestos orgánicos se analizaron por cromatografía de gases [5].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La cantidad de molibdeno incorporado depende del método de preparación. El tipo de disolvente empleado y la cantidad de precursor de molibdeno en disolución son los factores más notables que influyen sobre la extensión de la incorporación de Mo. El empleo de THF permitió la incorporación prácticamente completa, alcanzando 15 % en peso en el catalizador. Sin embargo, cuando la preparación se realizó en una mezcla THF:agua (1:1) la cantidad de Mo incorporado fue muy pequeña (< 0.5 % peso). Por el contrario, la cantidad incorporada de molibdeno fue muy baja cuando se utilizó etanol como disolvente, mientras que la mezcla etanol:agua (1:1) permitió obtener una concentración elevada de Mo. Las muestras que incorporaron una cantidad reducida de molibdeno mostraron una coloración azul claro, lo que indica la presencia de Mo (V), mientras que las muestras con una concentración elevada de molibdeno presentaron un color marrón. Mediante los disolventes THF y la mezcla etanol:agua se emplearon diferentes cantidades de precursor de molibdeno en disolución, lo que permitió establecer que la cantidad de molibdeno incorporado en la sílice depende de la concentración de molibdeno en disolución si bien parece que hay un límite de incorporación de molibdeno próximo a 15 % en peso de Mo. La caracterización de los catalizadores (XPS, UV-Vis y Raman) reveló que en los catalizadores que incorporaron mayor contenido de molibdeno aparece la especie Mo(VI), mientras que en aquellos con una concentración baja aparecen las especies Mo(VI) y Mo(V).

Estos catalizadores se probaron en la reacción de epoxidación de ciclohexeno con TBHP a dos temperaturas de reacción: 65 y 80ºC. Como referencia se utilizó una reacción catalizada por $[MoO_2(acac)_2]$. Estos catalizadores fueron muy activos en reacción, con los que se alcanzan conversiones de TBHP superiores a 99.5 % en menos de 1 h de reacción a 65 ºC y de 15 min a 80ºC. Los valores de conversión resultaron ligeramente mayores a los obtenidos con el catalizador de referencia homogéneo. La selectividad a epóxido fue también muy elevada variando entre el 95-99.5 % dependiendo del catalizador y la temperatura. La selectividad obtenida con estos catalizadores resultó mayor que la del catalizador de referencia.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece la financiación de este trabajo por el MICINN (CTQ2010-19157-C03-01) y el CSIC (201080E008 y 201180E038)

BIBLIOGRAFÍA

1. T. A. Nijhuis, M. Makkee, J.A. Moulijn, B.M. Weckhuysen, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 3447.
2. J. M. Kobe, W. E.Evans, R. L. June, M. F. Lemanski, Epoxidation – Industrial in Encyclopedia of Catalysis (I. T. Horváth, ed.), Wiley-VCH, Weinhein (Germany) vol. 3, 246, 2003.
3. M. L. Merlau, C. C. Borg-Breen, S. B. T. Nguyen, Epoxidation–Homogeneous in *Encyclopedia of Catalysis (I. T. Horváth, ed.)*, Wiley-VCH, Weinhein (Germany) vol. 3, 155, 2003.
4. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka and G.D. Stucky. J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 6024-6036,.
5. L. Barrio, J.M. Campos-Martín, M.P. de Frutos y J.L.G. Fierro. Ind. Eng. Chem. 47, (2008) 8016-8024

OXIDACIÓN SELECTIVA DE FURFURAL CON CATALIZADORES BASADOS EN ÓXIDOS DE VANADIO

N. Alonso-Fagúndez, M. López Granados, R. Mariscal, M. Ojeda*

Grupo de Energía y Química Sostenibles (EQS),
Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), C/Marie Curie 2, 28049 Madrid
***@**: mojeda@icp.csic.es*

INTRODUCCIÓN

Anhídrido maléico (AM, $C_4H_2O_3$) y furano (C_4H_4O) son importantes "*building blocks*" en la industria petroquímica para la síntesis de otros productos (ácido succínico, tetrahidrofurano, etc) y diferentes resinas de poliésteres insaturados. Actualmente, el principal método de obtención de anhídrido maléico consiste en la oxidación catalítica de *n*-butano con catalizadores basados en V y P, por lo que resulta de gran interés la obtención de dicho producto a partir de fuentes alternativas y renovables, como es la biomasa. En este trabajo se explora la oxidación selectiva de furfural, que se obtiene a partir de las pentosas de la biomasa (xilosa y arabinosa), con catalizadores de vanadio para la obtención de anhídrido maléico y furano [1,2].

EXPERIMENTAL

Se ha preparado una serie de catalizadores VO_x/Al_2O_3 con diferentes contenidos en vanadio (0.25-10 át. V nm^{-2}) mediante el método de impregnación a humedad incipiente. Los sólidos se han caracterizado mediante análisis termogravimétrico (TGA), reducción a temperatura programada (TPR), difracción de rayos X (XRD), isotermas de adsorción-desorción de N_2, y espectroscopia IR. Los ensayos de oxidación de furfural se llevaron a cabo en fase gas con un reactor de lecho fijo a presión atmosférica. La composición de los reactivos utilizados se mantuvo constante durante todo el desarrollo experimental con el fin de estudiar el efecto de la temperatura con cada uno de los catalizadores empleados. Los productos se analizaron por cromatografía de gases.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los difractogramas XRD presentan las reflexiones típicas del soporte de alúmina, indicando que el óxido de vanadio se encuentra altamente disperso en el soporte y no se forman cristales de V_2O_5. Por otro lado, ninguna de las bandas obtenidas en los espectros IR se puede asignar a pentóxido de vanadio, consistente con una alta dispersión de las especies de vanadio sobre la superficie de la alúmina.

El análisis de los datos de reactividad en la oxidación de furfural pone de manifiesto que la selectividad hacia los productos de interés (anhídrido maléico y furano) y la conversión del furfural aumentan a medida que se incrementa la carga de vanadio del catalizador empleado. El aumento de la temperatura de la reacción de oxidación se traduce igualmente en un aumento de ambos parámetros. En la Tabla 1 se presentan los valores de conversión del furfural y selectividad hacia los principales

productos a diferentes temperaturas de operación utilizando como catalizador un óxido de vanadio con una carga de 5.0 V/nm^2. Los datos reflejan un aumento de la conversión y de la selectividad paralelos a un aumento de temperatura.

Tabla 1. Datos de conversión de furfural y selectividad hacia anhídrido maleico, furano y CO_2 para el catalizador 5,0 V/nm^2

T (K)	X_F (%)	Selectividad (%)		
		AM	Furano	CO_2
508	11	1.7	5.6	7.2
523	16	4.9	7.3	15.5
538	21	5.2	10.8	18.4
553	29	5.5	19.4	24.0

La Figura 1 muestra la velocidad de conversión de furfural normalizada por el contenido de V de las muestras. Estos datos proporcionan una energía de activación para la oxidación de furfural en torno a 40-50 kJ mol^{-1}, la cual depende del contenido de V del catalizador. Se observa que la velocidad intrínseca (por mol de vanadio) aumenta a medida que dismisnuye el contenido de VO_x, lo que sugiere que las especies más dispersas ancladas sobre el soporte (unidades VO_4) son más activas en la transformación de furfural a furano y/o anhídrido maléico.

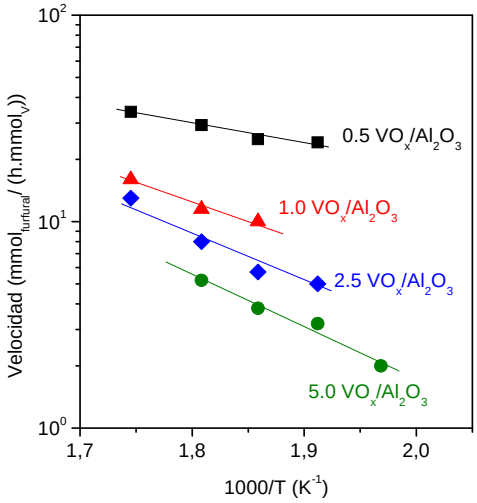


Figura 1. Representación de Arrhenius para VO_x/Al_2O_3 en la oxidación de furfural (1.4 kPa furfural, 2.9 kPa O_2, 508-573 K)

Los datos preliminares obtenidos hasta ahora nos permiten concluir que es posible obtener furano y anhídrido maléico a partir de fuentes alternativas al petróleo y renovables (biomasa) mediante la oxidación selectiva de furfural en fase gas con catalizadores de óxidos de vanadio soportados en γ-Al_2O_3.

BIBLIOGRAFÍA

[1] M.S. Murthy, K. Rajamani, Chem. Eng. Sci. 29 (1974) 601.
[2] K. Rajamani, P. Subramanian, M.S. Murthy, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 15 (1976) 232.

EFECTO DEL RECUBRIMIENTO DE VANADIO Y FOSFORO EN LOS CATALIZADORES TIPO VPO SOPORTADOS EN LA REACCIÓN DE AMMONOXIDACIÓN DE PROPANO.

E. Mikolajska [1], A. E. Lewandowska [1], M. A. Bañares [1]

[1] *Catalytic Spectroscopy Laboratiry, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Calle Marie Curie 2, Cantoblanco, 28049 Madrid*
ejm@icp,csic.es,

INTRODUCCIÓN

Los catalizadores másicos tipo VPO contienen V^{4+} como la fase de $(VO)_2P_2O_7$ y V^{5+} como las fases de $VOPO_4$ [1, 2, 3]. Su proporción relativa depende del método de preparación, del precursor de catalizador y de las condiciones catalíticas [3]. Cada uno de los estados de oxidación juega un papel diferente en el mecanismo de la reacción. En la reacción de oxidación selectiva de n-butano, los centros de vanadio (V^{5+}) son probablemente responsables de la formación de anhídrido maleico y determinan el paso decisivo de la oxidación. Sin embargo, el pirofosfato de vanadilo (V^{4+}) es la principal fase cristalina en el catalizador comercial [3,4]; estudios *in situ* detectan también la presencia de especies V^{5+}, esencialmente como de las fases $VOPO_4$ (V^{5+}) [5,6]. Además, las especies V^{5+} pueden también existir como fase amorfa, dispersa en superficie. Una cantidad pequeña de la fase $VOPO_4$ en la fase de $(VO)_2P_2O_7$ es necesaria para mejorar la selectividad a anhídrido maleico [5]. La desorganización de la fase VPO está relacionada con la capacidad redox de los catalizadores y facilita activación de hidrocarburos [6]. Los catalizadores de VPO tienen típicamente varias fases desordenadas, lo cual dificulta entender el papel de cada una de ellos durante el proceso catalítico y la naturaleza de sus centros activos.

En el presente trabajo los catalizadores fueron estudiados como un nanoparticulas V-P-O soportado sobre γ-Al_2O_3 disparando la relación superficie/volumen quea aumentar la relación de V^{5+}/V^{4+} por la estabilización de V^{5+} por el soporte. Fueron evaluados los efectos de la relación atómica V/P y del recubrimiento V+P sobre alúmina.

EXPERIMENTAL

Los catalizadores tipo VPO soportados sobre alúmina se sintetizaron por *vía húmeda* impregnación incipiente. Fueron evaluados los efectos de la relación atómica V/P y del recubrimiento V+P sobre alúmina. La serie de los catalizadores y el catalizador másico fueron caracterizados mediante DRX, área superficial BET, espectroscopía Raman, IR, UV-vis, TPR, TG y quimisorción de amoniaco. La actividad catalítica fue evaluada durante la reacción de amonoxidación en un microreactor de lecho fijo. El catalizador más selectivo a acrilonitrilo fue estudiado por *operando* Raman-GC.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La presencia de un soporte fomenta una interacción entre las fases VPO y el soporte de alúmina, aumentando la presencia de especies dispersas de óxido de vanadio y fases no cristalinas. Los espectros Raman de los catalizadores deshidratados muestran

una sola banda característica para vanadio disperso en caso del catalizador con dos monocapas de V+P sobre alúmina, aunque en caso de cuatro monocapas de V+P se observa la banda típica de vanadio disperso y una banda característica para el pirofosfato de vanadilo. La fase de pirofosfato de vanadilo detectada por DRX se forma durante la amonoxidación de propano. Conviene destacar que la actividad de los catalizadores soportados es mayor que la de los másicos. En aquellos se posee menor contenido de VPO, pero sus agregados presentan mejor fracción de fases bien definidas tipo VPO. Así pues, la naturaleza del centro activo parece asociada a fases expuestas peor definidas (amorfas) más que al desarrollo de fases cristalinas bien definidas. Estos estudios permiten profundizar en el conocimiento de la relación estructura-actividad que tiene mucha importancia para el desarrollo e invención de los catalizadores. Un valor añadido, es la posibilidad de preparar sistemas soportados VPO más eficaces que los sistemas másicos, consumiendo menor cantidad de vanadio y fósforo.

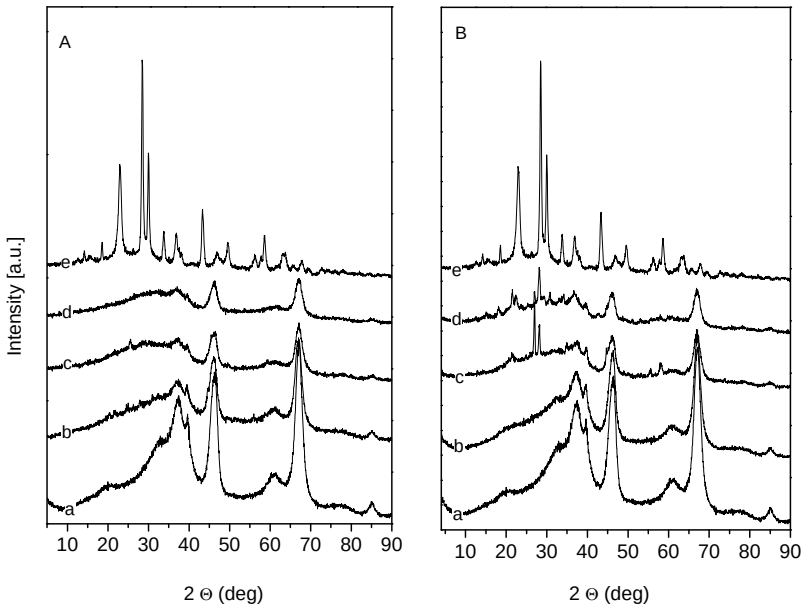


Figura 1. Difractogramas de Rayos – X de las muestras frescas (A) y usadas (B), a – Al_2O_3, b – 4V4PAl, c – 8V8PAl, d – 16V16PAl, e – VPO másico

BIBLIOGRAFÍA

[1] J. C. Volta, Y. Zhang-Lin, M. Forissier, J. C. Vedrine, J. Catal., 145 (1994) 267
[2] F. Ben Abdelouahab, R. Olier, N. Guilhaume, F. Lefebvre, C. Volta, J. Catal., 134 (1992) 151
[3] M. Conte, G. Budroni, J.K. Bartley, S.H. Taylor, A.F. Carley, A. Schmidt, D.M. Murphy, F. Girgsdies, T. Ressler, R. Schlögl, G. J. Hutchings y col., Sci. 313 (2006) 1270
[4] I. E. Wachs, J. Jehng, G. Deo, B. M. Weckhuysen, V. V. Guliants, J. B. Benziger and S. Sundaresan, J. Catal., 170 (1997) 55
[5] G.W. Coluston, S. R. Bare, H. Kung, K. Birkeland, G. K. Bethke, R. Harlow, N. Herron, P. L. Lee, Science, 275 (1997) 191
[6] G. Landi, L. Lisi, J. C. Volta, J. Mol. Cat. A, 222 (2004)175

CATALIZADORES DE Ni/Al_2O_3 EN POLVO Y ESTRUCTURADOS PARA LA DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE ETANO.

J. P. Bortolozzi, L. B. Gutierrez y M. A. Ulla.

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica
(INCAPE, FIQ-UNL-CONICET)
Santiago del Estero 2829, 3000 Santa Fe, Argentina.
E-mail: jpbortolozzi@fiq.unl.edu.ar

INTRODUCCIÓN

El uso de reactores estructurados, constituidos por un sustrato y un cubrimiento catalítico, ha mejorado de manera significativa la eficiencia obtenida en muchos procesos industriales [1]. Un ejemplo de sustratos para estos sistemas son las espumas metálicas. Algunas de sus características las convierten en una opción atractiva para aplicaciones en catálisis.

Por otro lado, la producción de etileno es un proceso de gran interés debido a que es un compuesto clave en la industria petroquímica. La deshidrogenación oxidativa constituye una vía novedosa de obtención de esta olefina liviana porque presenta ciertas ventajas si se compara con los procesos empleados hasta el momento [2].

En este contexto se estudiaron catalizadores de óxido de níquel sobre alúmina, en polvo y estructurados, para la deshidrogenación oxidativa de etano.

EXPERIMENTAL

Catalizadores en polvo: Se prepararon catalizadores en polvo por impregnación húmeda, utilizando $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ como precursor y γ-Al_2O_3 Condea SBA 230 como soporte. Se secaron en estufa a 120°C por 8 h y se calcinaron en aire a 550°C por 4 h.

Catalizadores estructurados: Se trataron espumas de acero inoxidable AISI 314 (Porvair®, 60 ppi) en mufla a 900°C por 2 h. Se incorporó γ-Al_2O_3 mediante deposición asistida con vacío. Se calcinó en mufla durante 2 h a 700°C, repitiendo la operación dos veces. Después se adicionó el metal activo utilizando una solución del precursor metálico mencionado y finalmente se calcinó en flujo de aire a 550°C por 4 h.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los catalizadores en polvo fueron preparados con cargas de Ni de 25 y 40%. Los resultados de Difracción de Rayos X (DRX) manifestaron los picos correspondientes al soporte, alúmina, y al óxido de níquel. Cuando la carga de metal es mayor, las señales de NiO se definen mejor, su intensidad crece y se vuelven más esbeltas.

Los espectros Raman (LRS) de los catalizadores frescos presentaron bandas en las zonas de 500-530 cm^{-1} correspondientes al estiramiento del enlace Ni-O (fonones de 1° orden). En la zona de 430-450 cm^{-1} se visualizaron bandas asociadas a vacancias superficiales presentes en el material y entre 700 y 1080 cm^{-1} las bandas asignadas a modos fonónicos 2TO y 2LO del NiO [3].

La presencia de estas fases fue verificada también por Reducción a Temperatura Programada (TPR). Para el catalizador fresco de menor carga puede observarse, en la zona de 390-800°C, un pico ancho asociado a la reducción del Ni en coordinación octaédrica y tetraédrica en la superficie del soporte, correspondiente a la monocapa. Este porcentaje se encuentra aproximadamente entre 13 y 20%, según la técnica de cuantificación empleada para su determinación (TPR, XPS) [2]. Además, se observa un pico más estrecho en la zona de 300-390°C asociado a la presencia de NiO cristalino (bulk).

Para los catalizadores usados se manifiestan los mismos picos que los mencionados anteriormente. Para la muestra con 25% de Ni, en la zona de 400°C se percibe un hombro y para el que posee 40% de carga metálica se observa un pico esbelto. Esto podría asociarse a un reordenamiento de cúmulos de Ni de diferente reducibilidad, provenientes del óxido que constituye la monocapa.

Para los catalizadores estructurados, los resultados de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Difracción de Rayos X (DRX) y Análisis Dispersivo de Energía de Rayos X (EDX), mostraron que el tratamiento previo aplicado a la espuma de acero inoxidable indujo la formación de una película rugosa, adherente y estable de óxido de cromo (Cr_2O_3) y espinelas de cromo, hierro y manganeso ($Mn_{1+x}Cr_{1-x}O_{4-x}$ y $FeCr_2O_4$). Luego de las deposiciones, se comprobó por SEM que el soporte se distribuyó de manera uniforme sobre la espuma. La carga de metal activo fue de 23,2 y 36,2%.

Todos los catalizadores fueron evaluados en la deshidrogenación oxidativa de etano. Los resultados de rendimiento a 450°C se encuentran en la Tabla 1.

Tabla 1: Producción de los catalizadores preparados (Condiciones de reacción: 6% O_2, 6% C_2H_6, balance He - W/F = 0,48 g s/cm^3).

Catalizador	*Carga metálica (% p/p)*	*Producción (μmol C_2H_4/g_{cat} h)*
Polvo	25	1,81
Estructurado	23,2	1,82
Polvo	40	1,87
Estructurado	36,2	2,32

En ambos casos puede observarse una mejora en la actividad catalítica cuando se compara el sistema estructurado con el catalizador en polvo de carga similar. Para el catalizador de menor contenido metálico este aumento es leve pero en el caso del catalizador con mayor carga el aumento de rendimiento es significativo.

CONCLUSIONES

Los catalizadores preparados poseen óxido de níquel como fase activa (DRX, TPR, Raman) y mostraron actividad catalítica para la reacción test elegida.

Mediante la deposición de los mismos en una espuma metálica se logró incrementar el rendimiento en los dos casos. Este aumento fue más importante en el catalizador con mayor contenido metálico.

BIBLIOGRAFÍA

[1] A. Cybulski y J. Moulijn, *"Structured Catalysts and Reactors"*, Sgunda edición, Taylor and Francis, Boca Raton, 2006.
[2] E. Heracleous, A. F. Leeb, K. Wilson, A. A. Lemonidou, *Journal of Catal.* 231 (2005) 159.
[3] W. Wang, Y. Liu, C. Xu, C. Zheng, G. Wang, *Chem. Phys. Letters* 362 (2002) 119.

P- 131

OXIDACIÓN PREFERENCIAL DE CO CON CATALIZADORES DE CuO SOPORTADO SOBRE CeO_2 NANOCRISTALINO

A. Arango-Dïaz[1], J. Jiménez-Jiménez[1], A. Jiménez-López[1], P. Núñez[2], J. Marrero[2], E. Moretti[3], A. Talon[3], M. Lenarda[3], E. Rodríguez-Castellón[1]

[1]*Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC), Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, 29071 Málaga, España*
[2]*Departamento de Química Inorgánica, Universidad de La Laguna, E-38200 La Laguna, Tenerife,España*
[3]*Dipartimento di Scienze Moleculare e nanosistemi, Universita Ca'Foscari di Venezia,Venecia, Italia*
Email: castellon@uma.es

INTRODUCCIÓN

La obtención de hidrógeno para las actuales pilas de combustible requiere que los contenidos de CO sean mínimos (< 10 ppm) para evitar el envenenamiento de los electrodos. Para ello se están preparando multitud catalizadores que sean selectivos y que trabajen a baja temperatura. En este trabajo se estudia la actividad catalítica del sistema CuO/CeO_2, usando una ceria nanocristalina esférica, con tamaño muy regular y con distintos contenidos de Cu (3%, 6% y 12%) para la reacción de oxidación de CO (CO-PROX). Se estudia también la influencia de la presencia de CO_2 y H_2O en la corriente de alimentación.

EXPERIMENTAL

El soporte CeO_2 se sintetizó por un proceso de liofilización y posterior calcinación a 400 ºC durante 6h [1]. La incorporación de cobre se realizó por impregnación a humedad incipiente con disoluciones de acetato de cobre(II) para obtener cargas nominales de Cu del 3%, 6% y12% en peso. Tras secarse a 60 ºC durante 12h, las muestras se calcinaron a 400 ºC, 4h.

El estudio de las fases cristalinas en las muestras se realizó mediante DRX. Se usó el método de Rietveld para determinar el tamaño promedio de las fases cristalinas. El área superficial específica BET y el volumen total de poros v_p se determinaron mediante isotermas de adsorción-desorción de N_2 a -196 ºC. El estado químico de los elementos y la composición superficial de los catalizadores se estudió por XPS.

Los ensayos catalíticos se realizaron utilizando un reactor de lecho fijo a presión atmosférica. Antes de la reacción, las muestras se calentaron in situ a 400 ºC durante 30 min en un flujo de aire y se enfriaron hasta temperatura ambiente en un flujo de He. Las medidas se realizaron entre 40-190 ºC. En todos los ensayos se utilizó un factor de exceso de oxígeno $\lambda = 2$ de acuerdo con trabajos anteriores [2].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los difractogramas de todas las muestras obtenidos por DRX muestran las reflexiones características del CeO_2, con los picos bien definidos de la fase cúbica cerianita. A $2\theta = 35.5^o$ y 38.5^o se distinguen dos reflexiones en el DRX del catalizador con mayor contenido de Cu. Estas señales corresponden a los picos de la fase tenorita del CuO. La ausencia de reflexiones debidas a CuO en las muestras con menores

contenidos en Cu apunta a que el CuO está en forma de cristalitos muy pequeños que están muy dispersos sobre la superficie. Tras la catálisis aparece la señal de difracción asignada al Cu metálico. Parte del Cu^{2+} se ha reducido a Cu. El tamaño medio de los cristalitos de cerianita es inferior a 10 nm. Al incorporar el CuO los cristales aumentan ligeramente de tamaño. Lo que indica la incorporación de este último en la red del CeO_2.

Tabla 1.Tamaño medio de los cristalitos de CeO_2 determinado por el método de Rietveld.

MUESTRA	Tamaño de partícula (nm)	Tensión (%)	Parámetro de red(a/Å)
CeO2	8,5	0,20	5,4124
CeO2Cu3A	9,8	0,20	5,4116
CeO2Cu6A	9,9	0,20	5,4120
CeO2Cu12A	9,9	0,20	5,4130

Todos los catalizadores son activos y selectivos en la reacción CO-PROX. En todos los catalizadores la conversión aumenta con la temperatura. El catalizador con un 6% en peso Cu alcanza la conversión máxima a 90 ºC y la mantiene a mayores temperaturas de reacción., mientras que las demás muestras alcanzan la conversión total a temperaturas superiores, en torno a los 115 ºC. Como era de esperar, al incorporar 15% CO_2 y 10% H_2O en la alimentación, el contenido de Cu en los catalizadores no parece relevante. Los catalizadores alcanzan una conversión de CO del 100% a los 160 ºC y se mantiene hasta los 190 ºC. En este intervalo de temperaturas, presentan una selectividad a CO_2 del 100% que se prolonga hasta los 170 ºC. A temperaturas superiores la selectividad disminuye hasta el 70-80%.

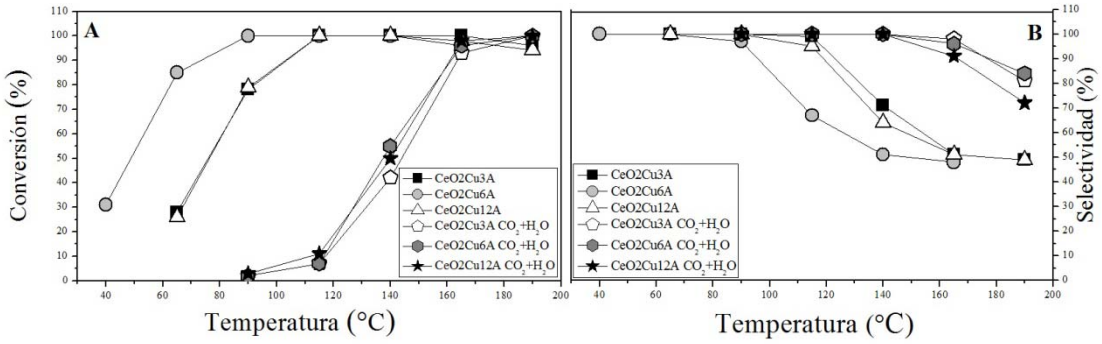


Figura 1. Evolución de la conversión (A) y de la selectividad (B) con la temperatura. Condiciones de operación: W_{cat}=0,1g; W/F=0,8 g s cm^{-3} ; 1,2% CO; 1,2% O_2 ; 50% H_2 ; He. Condiciones de operación en presencia de CO_2 y H_2O: W_{cat}=0,1g; W/F=0,8 g s cm^{-3}; 1,2% CO; 1,2% O_2; 50% H_2, 15% CO_2, 10% H_2O; He.

REFERENCIAS

[1] D. Pérez-Coll, P. Núñez, J.R. Frade, J.C.C. Abrantes, Electrochim. Acta 48 (2003) 1551.
[2] E. Moretti, L.Storaro, A. Talon, R. Moreno-Tost, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, M. Lenarda, Catal Lett 129 (2009) 323.
[3] A. Reyes-Carmona, A. Arango-Díaz, E. Moretti, A. Talon, L. Storaro, M. Lenarda, A. Jiménez-López, E. Rodríguez-Castellón, J.Power Sources (2010) in press.

CATALIZADORES CuO/CeO_2 PARA CO-PROX: EFECTO DE LA CARA EXPUESTA POR EL CeO_2

M. Monte-Caballero[1], D. Gamarra[1], A. López Cámara[1], D. Olea[1], L.E. Chinchilla[2], A.B. Hungría[2], G. Munuera[3], J. C. Conesa[1], A. Martínez-Arias[1]

[1]*Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Campus de Cantoblanco. C/ Marie Curie 2, 28049 Madrid.*
[2] *Universidad de Cádiz. Departamento de Ciencia de Materiales, Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. 11510 Puerto Real, Cádiz.*
[3] *Departamento de Química Inorgánica e Instituto de Ciencia de Materiales (Centro Mixto Universidad de Sevilla-CSIC), 41092 Sevilla.*
E-mail: monte@icp.csic.es

INTRODUCCIÓN

La oxidación preferencial de CO en corrientes ricas en H_2 (CO-PROX) se considera uno de los métodos más eficientes para la purificación del hidrógeno producido mediante reformado de hidrocarburos para su uso como combustible de pilas PEMFC. Los catalizadores basados en combinaciones de óxidos de cerio y cobre han mostrado resultados prometedores para este proceso [1], siendo particularmente interesantes desde un punto de vista económico y presentando eficiencias comparables a las de catalizadores de metales nobles (Pt o Au). Las propiedades catalíticas de los sistemas CuO/CeO_2 para CO-PROX están basadas en los efectos sinérgicos entre ambos componentes óxidos, que determinan las características interfaciales de los mismos [2]. Una forma de modular dichas propiedades consiste en modificar de forma controlada el tipo de cara expuesta en los óxidos interaccionantes. Concretamente, en el caso de sistemas CuO/CeO_2, se puede actuar en este sentido sobre el soporte CeO_2, produciendo importantes modificaciones en la actividad catalítica en reacciones de relevancia para el proceso CO-PROX [3]. El presente trabajo pone de manifiesto que la presencia de caras termodinámicamente metaestables en el CeO_2 podría permitir mejorar las propiedades de estos catalizadores para este proceso.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los catalizadores fueron preparados mediante impregnación a humedad incipiente del cobre (1 % en peso en los tres casos y usando nitrato de cobre como precursor) sobre soportes de CeO_2 preparados mediante método hidrotermal o precipitación en microemulsiones, de forma que presenten (Figura 1) diferentes morfologías y caras

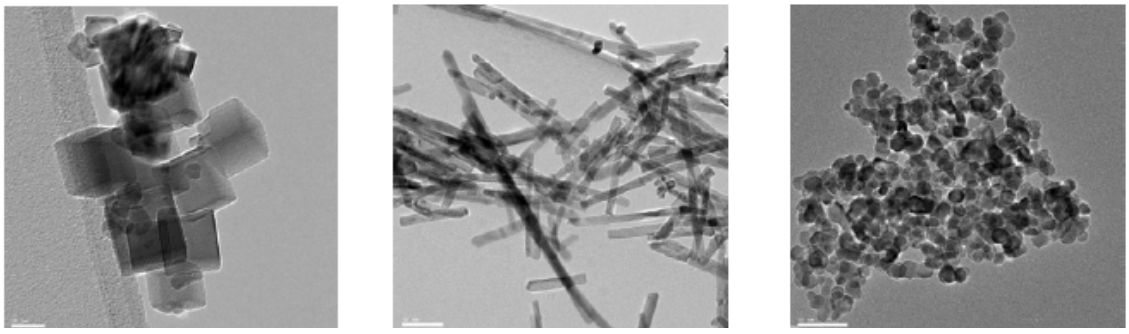


Figura 1. Imágenes TEM de los soportes CeO_2 empleados: (de izquierda a derecha) nanocubos, nanovarillas y nanoesferas

expuestas en su superficie. Así, se obtienen soportes con área superficial específica relativamente alta tras calcinación a 500 ^{o}C (S_{BET} = 20, 59 y 130 m^2g^{-1} para la conformación en nanocubos, nanovarillas y nanoesferas, respectivamente) que exponen caras metaestables (100) (nanocubos) ó (110) y (100) (nanovarillas), o la termodinámicamente estable (111) (en principio, mayoritaria en la configuración poliédrica de las nanoesferas), respectivamente.

La actividad catalítica depende del tipo de cara expuesta en el CeO_2 (Figura 2). En particular, se observan niveles de conversión de CO comparables (a pesar de las diferencias en S_{BET}), si bien los sistemas soportados sobre nanovarillas o nanocubos, en particular estos últimos, muestran mayor selectividad hacia formación de CO_2. El análisis mediante *operando*-DRIFTS pone de manifiesto la generación de carbonatos específicos en función del tipo de cara expuesta en el soporte así como de carbonilos de Cu^+ (banda a ≈ 2110 cm^{-1} [1,2]). Resulta particularmente interesante que no se observa una correlación directa entre la intensidad de este carbonilo y la actividad de oxidación de CO (Fig. 2), a diferencia de lo observado anteriormente para muestras con morfologías de tipo nanoesfera [2]. Esto pone de manifiesto la diferente actividad catalítica de las especies dispersas parcialmente reducidas CuO_x en función de las características interfaciales en cada caso. El análisis considera las diferentes dispersiones de CuO en cada catalizador, en base a datos fundamentalmente de STEM-HAADF, XPS y EPR. Además, las características estructurales han sido examinadas mediante XRD, HREM y Raman y los datos serán complementados con estudios en marcha mediante AFM del sistema soportado sobre nanocubos, así como mediante modelización cuántica con DFT de las diferentes posibles situaciones.

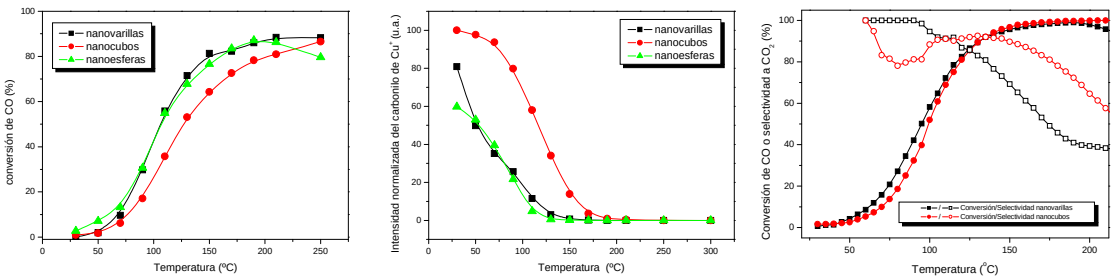


Figura 2. Conversión de CO obtenida para los sistemas CuO/CeO_2 en la celda DRIFTS bajo 1% CO+1.25% O_2+50% H_2 (izquierda); intensidad del carbonilo de Cu^+ durante dicho ensayo (centro); conversión de CO y selectividad a CO_2 obtenida durante ensayos en reactor catalítico en las mismas condiciones y con tiempos de contacto ajustados para obtener conversiones de CO comparables (derecha).

BIBLIOGRAFÍA

[1] A. Martínez-Arias, D. Gamarra, M. Fernández-García, A. Hornés, P. Bera, Zs. Koppány, Z. Schay. *Catal. Today* 143 (2009) 211.

[2] D. Gamarra, C. Belver, M. Fernández-García, A. Martínez-Arias. *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 12064.

[3] (a) B. Skårman, L.R. Wallenberg, P.-O. Larsson, A. Andersson, J.-O. Bovin, S.N. Jacobsen, U. Helmersson. *J. Catal*. 181 (1999) 6. (b) K. Zhou, R. Xua, X. Sun, H. Chen, Q. Tian, D. Shen, Y. Li. *Catal. Lett*. 101 (2005) 169. (c) J. Han, H.J. Kim, S. Yoon, H. Lee. *J. Mol. Catal. A* 335 (2011) 82.

ORO SOPORTADO EN ARCILLAS PILARIZADAS PARA LA REACCION DE OXIDACIÓN DE CO: EFECTO DEL TAMAÑO DE AGREGADO

A.Álvarez[1], S.Moreno[2], R.Molina[2], M.A.Centeno[1], J.A.Odriozola[1]

[1] *Instituto de ciencia de Materiales de Sevilla, Centro Mixto Universidad de Sevilla CSIC, Avda. Americo Vespuccio No49 41092, Sevilla, España*
[2] *Estado Sólido y Catálisis Ambiental, Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, Carrera 30 No 45-03, Bogotá, Colombia.*
andrea.alvarez@icmse.csic.es

INTRODUCCIÓN

Las arcillas pilarizadas (PILCs) han revelado su potencialidad en diversos procesos catalíticos. Estos sólidos microporosos son enormemente activos en la reacción de oxidación de fenol en medio acuoso diluido cuando son pilarizadas con metales tales como Fe y Ce[1], además de ser excelentes soportes para preparar catalizadores de oro, activos en reacciones de interes ambiental, como la oxidación total de CO[2].
Sin embargo, su uso industrial está limitado por los inconvenientes que se presentan en la síntesis. La mayoría de estudios en arcillas pilarizadas emplean la fracción exclusivamente arcillosa (≤2μm), lo que implica una etapa de separación a partir del material de partida muy prolongada, y lo que disminuye la posibilidad de utilizar estos procesos a nivel industrial.
El presente trabajo estudia el efecto que tiene el tamaño de agregado de dos arcillas de diferente naturaleza, en el proceso de pilarización con polímero mixto de Al, Fe y Ce y la posterior deposición de nanopartículas de oro, en reacciones de impacto ambiental. Además se emplean métodos de pilarización en suspensión concentrada asistida por ultrasonido con el objeto de disminuir el tiempo de síntesis y las grandes cantidades de agua utilizadas en los procesos habituales.

EXPERIMENTAL

Los minerales utilizados en este estudio fueron una Bentonita, proveniente del Valle del Cauca y una montmorillonita, M64, proveniente del Tolima, Colombia. Los materiales se sometieron a separación por sedimentación siguiendo la ley de Stokes en suspensiones al 2.0%. Los intervalos de fracción de agregado elegidos son menores o iguales a 2, 50 y 150 μm. La síntesis de las arcillas pilarizadas se realizó utilizando el precursor polimérico descrito en [3] para cloruro de alumino pero adicionando Fe (5%) y Ce(2%) como segundo y tercer metal. La intercalación se realiza mezclando el precursor polimérico previamente sintetizado, y la arcilla en polvo en una membrana de dialisis empleando una relación arcilla/precursor polimérico de 20mequiv de metal/g de arcilla. Manteniendo la membrana en la mínima cantidad de agua, se somete a agitación magnética por 4h y 10min en presencia de US.

Para la modificación de los sólidos con oro se hace una suspensión previa de las arcillas modificadas en una solución de nitrato de sodio 1N a pH6 para adecuar su superficie.

Despues de secar los sólidos, se suspenden en una solución de $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ a pH6 con la cantidad adecuada para incorporar 1% de Au [2].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La separación de las diferentes fracciones siguiendo la ley de Stokes revela que aunque en la arcilla M64 se diferencian los tamaños de agregado, en la bentonita se obtiene una distribución alrededor de 0.7µm-1.7µm, predominantemente arcillosa. Los resultados revelan el exito de la pilarizacion de todos los sólidos independientemente del tamaño de agregado empleado. La adición de oro no afecta las propiedades del pilar (DRX) aunque sí diminuye el área superficial de los sólidos pilarizados.

En todos los casos, la impregnación de oro conduce a catalizadores con una distribución homogénea de nanopartículas de oro con tamaños comprendidos entre 2 y 10 nm. La cantidad de oro incorporada en la bentonita aumenta cuando se trabaja con fracciones pequeñas, sin embargo con la M64 no se verifica éste comportamiento ya que la cantidad incorporada aumenta con la fracción mas grande de mineral de arcilla. Esto puede estar correlacionado con la cantidad inicial de hierro de las muestras, ya que la M64 contiene un mayor % de Fe, y éste puede comportarse como un centro de nucleación para el Au incluido al material. Con respecto al tamaño de partícula de oro, no existe una gran diferencia en los tamaños obtenidos con las fracciones de la bentonita evaluadas. Sin embargo, en los catalizadores preparados a partir de la M64, se observa un mayor tamaño de las nanopartículas de oro con el aumento de la incorporación de éste en las fracciones mayores.

La presencia de oro mejora considerablemente la actividad catalítica en la oxidación total de CO de los materiales. La actividad catalítica de los sólidos preparados se correlaciona directamente con la cantidad de oro en la muestra

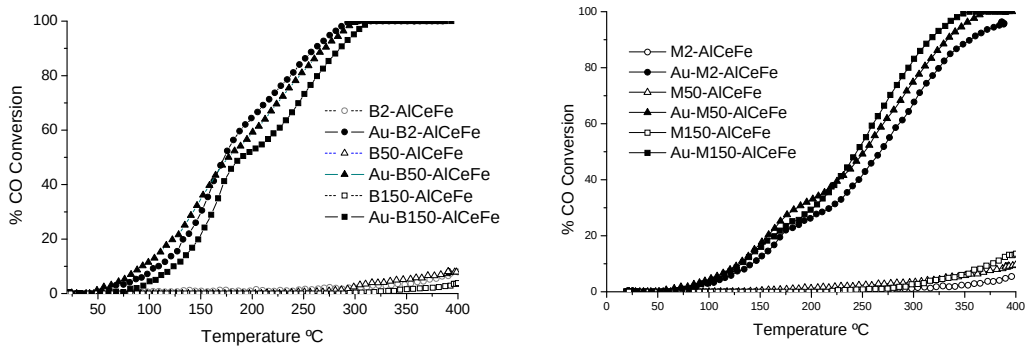


Figura 1. Evolución de la conversión de CO de las dos arcillas modificadas

BIBLIOGRAFÍA

[1] N. Sanabria, A. Álvarez, R. Molina, S. Moreno, Catalysis Today. 133-135 (2008) 530-533.

[2] J.G. Carriazo, L.M. Martínez, J.A. Odriozola, S. Moreno, R. Molina, M.A. Centeno, Applied Catalysis B: Environmental. 72 (2007) 157-165.

[3] N.R. Sanabria, M.A. Centeno, R. Molina, S. Moreno, Applied Catalysis A: General. 356 (2009) 243-249.

EFECTO DE LA MORFOLOGÍA DE Co_3O_4 EN LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN TOTAL DE CO

A.Álvarez, S.Ivanova, A.García- Sánchez, M.A.Centeno, J.A.Odriozola

Instituto de ciencia de Materiales de Sevilla, Centro Mixto Universidad de Sevilla CSIC, Avda. Americo Vespucio No49 41092, Sevilla, España
andrea.alvarez@icmse.csic.es

INTRODUCCIÓN

El problema de contaminación ambiental que afronta nuestro planeta no es un secreto para nadie. Las plantas de energía y las fuentes móviles se llevan el primer lugar en la lista de responsables con el 90% de emisiones contaminantes, siendo el *monóxido de carbono (CO)* uno de los compuestos emitidos más peligrosos e importantes, causante de grandes daños ambientales como la generación del ozono troposférico y el smog fotoquímico.

La mayoría de catalizadores activos para la eliminación de CO están preparados a base de metales nobles. Sin embargo, el alto precio de éstos recomienda el diseño de otros sistemas catalíticos eficientes y económicamente más favorables.

Los óxidos de metales de transición se presentan como una opción interesante, ya que son menos costosos que los metales preciosos y presentan una muy buena actividad para las reacciones de oxidación[1]. Sin embargo, aparte de la natutraleza de la fase activa, el ordenamiento de los átomos en la superficie del material juega un papel fundamental en la actividad catalitica[2]. Medidas experimentales y teóricas han demostrado que las partículas de óxidos metálicos con estructura cúbica centrada en la caras, presentan características diferentes en los tres planos con índices de Miller más bajos, {100}, {110} {111}; Diferenciándose no sólo en la densidad atómica en la superficie, sino también en la estructura electrónica, enlace y reactividad química[3]. En el marco de lo descrito, el presente trabajo estudia el efecto que tiene la morfología de los óxidos de cobalto con estructura tipo espinela en la reacción de oxidación total de CO. Para ello, se sintetizaron diferentes morfologías de Co_3O_4 (varas, fibras y mezcla de morfologias) se caracterizaron y evaluaron sus propiedades catalíticas en la reacción de oxidación total de CO

EXPERIMENTAL

Varas: Son sintetizadas por precipitación con Na_2CO_3 a 80°C de acetato de cobalto disuelto previamente en etilenglicol.

Fibras y ***mezcla*** de morfologías: Se mezclan urea y de nitrato de cobalto en agua, se agita hasta tener una solución rosada homogénea y la mezcla se transfiere a un reactor hidrotermal; El tratamiento a 140ºC durante 10 horas da lugar a la morfología de fibras, mientras que la mezcla de morfologías se obtiene tras 20 horas.

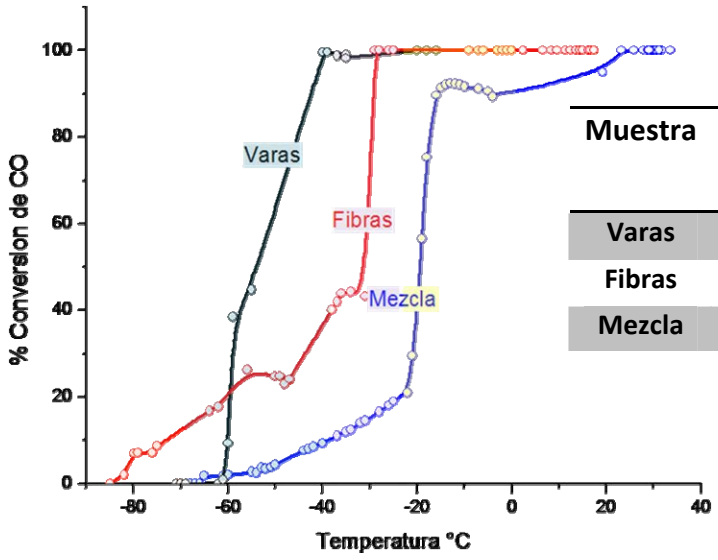
Los óxidos fueron caracterizados por medio de adsorción-desorción de N_2, SEM, TEM, DRX, Espectroscopia Raman, Almacenamiento completo de oxígeno (OSC) y Reducción a temperatura programada. La actividad catalítica a la oxidación de CO se siguió por espectrometría de masas usando como mezcla reactiva un flujo de 42 ml/min de composición 3.4%CO y 21% O_2 en Helio.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los estudios de microscopía SEM y TEM revelan que se obtuvieron ***varas*** de Co_3O_4 de 20 nm de largo y 10 nm de ancho. Las ***fibras*** se presentan como ordenamientos unidireccionales de partículas y en la ***mezcla*** de morfologías se observan estructuras de cubos, octaedros , placas y fibras. .

Las propiedades texturales de los sólidos dependen de su morfología. Las ***varas*** y las ***fibras*** son mesoporosas, mientras que la ***mezcla*** de morfologías tiene una porosidad muy baja debido a la presencia de cubos y octaedros cristalinos.

La difracción de rayos X muestra que, aunque todos los sólidos presentan una estructura espinela, las ***varas*** tienen expuesto preferentemente el plano {110}. Dicha exposición preferencial, junto con su mayor área BET, confiere a las ***varas*** una mejor capacidad de almacenamiento completa de oxígeno, y le permite al óxido utilizar todo el oxígeno disponible en su superficie, lo cual redunda en excelentes propiedades catalíticas para este sólido, alcanzando la conversión completa de CO a -40ºC (figura 1).



Muestra	T_{50} (°C)	$I_{(440)}/I_{(111}$
Varas	-53	3.85
Fibras	-31	1.25
Mezcla	-20	1.13

Figura 1. Actividad Catalítica de los óxidos de cobalto preparados

BIBLIOGRAFÍA

[1] M. Lundberg, B. Skårman, L. Reine Wallenberg, Microporous and Mesoporous Materials. 69 (2004) 187-195.
[2] Z.L. Wang, The Journal of Physical Chemistry B. 104 (2000) 1153-1175.
[3] X. Tang, J. Li, J. Hao, Materials Research Bulletin. 43 (2008) 2912-2918.

MONOLITOS METÁLICOS PARA LA COMBUSTIÓN DE CO: INFLUENCIA DEL SUSTRATO METÁLICO

L. M. Martínez T, O. Sanz, M. A. Centeno*, J. A. Odriozola

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla CSIC-Universidad de Sevilla, Avda, Américo Vespucio 49, 41092, Sevilla
*Email de contacto: *centeno@icmse.csic.es*

INTRODUCCIÓN

La elección de una aleación metálica para ser usada como soporte catalítico estructurado depende de tres características: las propiedades relacionadas con el uso del catalizador (resistencia mecánica, térmica y química en condiciones de operación), las propiedades relacionadas con la adherencia del recubrimiento catalítico, y las propiedades relacionadas con el proceso de fabricación (capacidad del material para formar láminas delgadas, soldabilidad, etc.)[1]. Para promover la adherencia del catalizador sobre el soporte estructurado metálico, es necesario realizar un pretratamiento en el metal (oxidación térmica, anodizado, ataque químico,…) para formar una capa de óxidos o cascarilla rugosa y adherente. La naturaleza de la capa de óxido puede afectar a las propiedades catalíticas de los monolitos, ya que los elementos que constituyen la cascarilla podrían presentar propiedades catalíticas por sí mismos o las propiedades físicas y químicas de la cascarilla de óxido podrían verse afectadas por la presencia de la capa de catalizador que contienen elementos reactivos [2].

En este trabajo se estudia la influencia de la naturaleza de la aleación metálica que actúa como soporte estructurado (Fecralloy, AISI 304, aluminio) en la preparación de catalizadores monolíticos de CeO_2 (con y sin Au) y en el comportamiento catalítico en la combustión de CO.

EXPERIMENTAL

Se prepararon monolitos de Fecralloy, aluminio y AISI 304 (30x16mm, 540 cpi). Se realizaron diferentes pretratamientos para cada metal: calcinación en aire a 900 ºC durante 22 h (Fecralloy), calcinación en aire sintético a 900 ºC durante 1 h (acero inoxidable AISI 304), y anodizado en 2,6 M H_2SO_4, 2 A/dm^2, 30 ºC durante 50 min (Aluminio). Las soluciones coloidales de CeO_2 y Au-CeO_2 se prepararon siguiendo el procedimiento previamente establecido en el grupo de investigación y depositando aproximadamente 100 mg de catalizador por monolito [2]. La caracterización se realizó mediante adsorción-desorción de nitrógeno a 70K, DRX, SEM, GD-OES y test de adherencia. Las curvas de ignición para la oxidación de CO (300 ºC, 5ºC.min^{-1}) se obtuvieron usando 42 ml.min^{-1} de una mezcla de 3.4% CO y 21% O_2 en He.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los diferentes monolitos se recubrieron con CeO_2, 0,1%Au/CeO_2 y 1%Au/CeO_2 de forma homogénea y con una adherencia de la capa catalítica excelente (98%). El tamaño de cristal de CeO_2 (5-6nm) y el de Au (20nm, para el caso de1%Au-CeO_2) no variaron durante el proceso de recubrimiento. El grosor y la composición de la capa catalítica se estimaron a través del perfil en profundidad para el oxígeno obtenido por GD-OES (Fig. 1). En el caso del monolito de aluminio tras el proceso de anodizado crece una alúmina rugosa y porosa formada por poros cilíndricos de un espesor de

~30μm que no varía al depositar el catalizador. Además, el catalizador no sólo queda en la superficie, sino que entra también dentro de los poros. La capa catalítica final está formada por el catalizador, la alúmina, y otros elementos en menor porcentaje como el Ti, Si, Fe y Mn. En los catalizadores estructurados de Fecralloy, la distribución de los óxidos generados con el pre-tratamiento térmico (agujas de alúmina) cambia tras el depósito del catalizador. La capa de oxidación aumentó de tamaño hasta 4.5 y 6.2μm para el CeO_2 y Au/CeO_2 respectivamente (fig. 1). En ambos casos, el Ce depositado difundió hacia el interior del sustrato, quedando la capa catalítica formada básicamente por el óxido de aluminio y el catalizador. En el caso de los catalizadores estructurados de acero AISI 304, durante el pretratamiento se formó una capa de óxidos y espinelas de Fe-Mn y Cr-Mn. Durante el proceso de depósito del catalizador, el óxido de cerio difunde a través de esta capa, llegando a la intercara óxido-metal, mientras que los metales que forman la capa de óxidos (Mn, Fe, Cr, Si) difunden y son detectados en la capa catalítica [2].

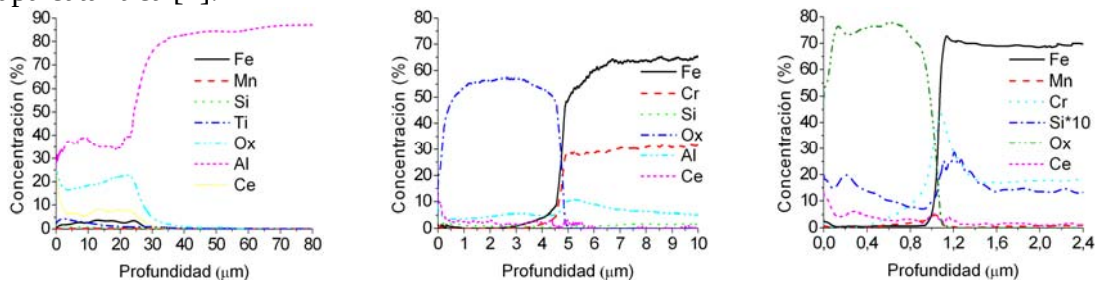


Fig. 1. Perfiles de GDL de monolitos con Au-CeO_2: Al(a), Fecralloy (b) y AISI304 (c)

Los catalizadores estructurados obtenidos son más activos para la oxidación de CO que los catalizadores en polvo (Tabla 1). Así, el CeO_2 en polvo presenta una conversión del 50% a 300ºC mientras que los monolitos recubiertos con CeO_2 tienen una conversión del 80% a temperaturas inferiores a 270ºC, siendo el más activo el de Fecralloy. Con el catalizador 0,1%Au-CeO_2, no se observó una gran diferencia de actividad entre el polvo y los monolitos de aluminio y AISI304, aunque el monolito de Fecralloy sigue siendo considerablemente más activo. Al aumentar el contenido de Au hasta el 1%, no se observan diferencias de actividad entre los catalizadores preparados. Por tanto, al depositar un catalizador de CeO_2 sobre la superficie metálica pretratada se produce una migración de elementos desde la capa de óxidos del metal hacia el catalizador, y de éste hacia la capa de óxidos lo que altera la composición de la capa catalítica, y por tanto, su actividad. Este efecto depende de la composición tanto de catalizador (presencia o no de Au) como del sustrato metálico.

Tabla 1: Actividad catalítica

Catalysts	Monolito	T (ºC)	
		50%	80%
CeO_2	-	300	>500
0.1%Au-CeO_2	-	162	188
1%Au-CeO_2	-	86	103
CeO_2	Al	213	269
0.1%Au-CeO_2		150	179
1%Au-CeO_2		90	100
CeO_2	Fecralloy	194	232
0.1%Au-CeO_2		117	146
1%Au-CeO_2		89	100
CeO_2/	AISI304	209	247
0.1%Au-CeO_2		168	190
1%Au-CeO_2		83	98

REFERENCIAS

[1] P. Avila, M. Montes, E. E. Miró, *Chem. Eng. J* 109 (2005) 11
[2] L. M. Martínez T, O. Sanz, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, *Chem. Eng. J.* 162 (2010) 1082

INFLUENCIA DEL PRECIPITANTE EN EL COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DE SISTEMAS Au/CERIO-ZIRCONIO FRENTE A LA OXIDACIÓN DE CO

E. del Río[1], S. Collins[2], J. J. Delgado[1], G. Blanco[1], M. López-Haro[1], X. Chen[1], J. M. Cíes[1], J. J. Calvino[1] y S. Bernal[1]

[1] Ciencia de los Materiales, Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Cádiz. Campus Río San Pedro. Puerto Real (Cádiz). España.
[2] INTEC-CONICET. Güemes, 3200. San Fe, Argentina.
eloy.delrio@uca.es

INTRODUCCIÓN

Se ha investigado el efecto de la naturaleza del agente precipitante en dos catalizadores Au(2.6%)/$Ce_{0.62}Zr_{0.38}O_2$ (Au/CZ) preparados por la técnica de precipitación-deposición (DP) [1, 2]. La diferencia entre ambos ha sido únicamente el método de deposición del precursor de Au. En un primer caso, se usó urea (DPU), y en un segundo Na_2CO_3 (DPC). Se ha comprobado el efecto drástico que presentan estas preparaciones frente al comportamiento catalítico de las muestras frescas en el test de oxidación de CO. Los catalizadores frescos y ensayados han sido también caracterizados en detalle empleándose la espectroscopía XPS, FTIRS, y técnicas de microscopía electrónica (HRTEM y HAADF-STEM). En base al conjunto de información obtenida, se ha podido proponer una interpretación para las diferencias observadas en los comportamientos catalíticos de las muestras.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Fig. 1 resume los ensayos de actividad llevados a cabo sobre los catalizadores Au/CZ-DPU y Au/CZ-DPC. Como puede observarse, el comportamiento de ambas muestras es drásticamente diferente. Durante el calentamiento inicial, la actividad del catalizador Au/CZ-DPC, es mucho más alta que la del análogo Au/CZ-DPU. La muestra Au/CZ-DPC exhibe una significativa desactivación durante la etapa final de enfriamiento del ensayo. Este comportamiento contrasta fuertemente con el del catalizador Au/CZ-DPU fresco, cuya actividad durante la etapa de enfriamiento es mucho más alta que la medida durante el calentamiento inicial. Estos resultados muestran la fuerte influencia del agente precipitante, urea o Na_2CO_3, sobre la naturaleza y propiedades catalíticas de la fase de oro depositada sobre la superficie del soporte CZ.

Se ha estudiado por XPS la descomposición bajo el haz de rayos X, a 298 K, de la fase de oro soportada en las muestras frescas. Según la Tabla 1, inicialmente coexisten formas de Au(III) y Au(0) en ambos catalizadores. La presencia de especies nitrogenadas en la muestra fresca Au/CZ-DPU indica la existencia de urea coordinada a la fase de Au (III). Como era esperable, no se detectó señal de N 1s en Au/CZ-DPC. Asimismo la relación C 1s/Zr 3d indicó un valor de 0.88 para esta última muestra, que es aproximadamente la mitad del determinado en Au/CZ-DPU final, 1.80. La incorporación de urea a la fase de Au generada por el método DPU podría, por tanto,

representar la clave que justificaría la diferencia en los comportamientos catalíticos observados entre las muestras DPU y DPC.

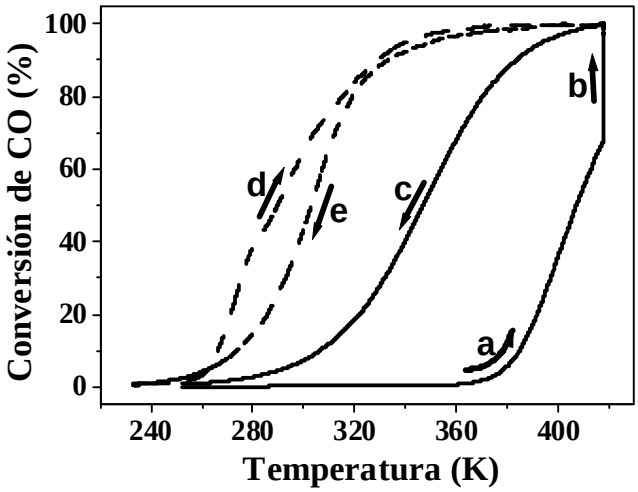


Figura 1. Oxidación catalítica de CO. Comparación entre las curvas de light off correspondientes a los ciclos de calentamiento/enfriamiento llevados a cabo sobre las muestras frescas Au/CZ-DPU: calentamiento(a), etapa isoterma (b), y enfriamiento (c); y muestra fresca Au/CZ-DPC: calentamiento y etapas isoterma (d), y enfriamiento (e) .

Tabla 1. Estudio XPS de las muestras (Au/CZ-DPU y Au/CZ-DPC) iniciales y finales resultantes de la exposición bajo el haz monocromático de rayos X AlKα (Potencia de la fuente de rayos X: 72 W) durante 90 min, a 298 K. Tiempo de adquisición por espectro (8 min).

Au/CZ-DPU	Au 4f/Zr 3d	%Au(III)	%Au(0)	BE (eV) Au 4f7/2 (III)	BE (eV) Au 4f7/2 (0)
Initial	0.16	68	32	87.6	85.1
Final	0.15	24	76	87.4	85.1
Au/CZ-DPU	C 1s/Zr 3d	C 1s/Au 4f		BE (eV) C 1s	
Initial	2.71	16.73		285.4	289.5
Final	1.80	11.76		285.4	289.5
Au/CZ-DPU	N 1s/Zr 3d	N 1s/Au 4f		BE (eV) N 1s	
Initial	0.49	3.01		399.4	
Final	0.17	1.13		399.6	
Au/CZ-DPC	Au 4f/Zr 3d	%Au(III)	%Au(0)	BE (eV) Au 4f7/2 (III)	BE (eV) Au 4f7/2 (0)
Initial	0.13	21	79	87.2	85.2
Final	0.13	0	100	-	84.8
Au/CZ-DPC	C 1s/Zr 3d	C 1s/Au 4f		BE (eV) C 1s	
Final	0.88	7.06		285.5	289.9

BIBLIOGRAFÍA

[1] G.C. Bond, C. Louis and D.T. Thompson, Catalysis by Gold (Imperial College Press, London, 2006).

[2] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano and N. Yamada, *Chem. Lett. 16 (1987) 405*.

Au/CeO_2 nanoparticulado soportado sobre SBA-15 dopada con Zr para la oxidación preferencial de CO (PROX-CO)

Á. Reyes-Carmona [1], A. Jiménez-López[1], A. Talon[2], E. Moretti [2], M. Lenarda[2], E. Rodríguez-Castellón[1]

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

[2] Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi, Università Ca' Foscari di Venezia, Via Torino 155/B, 30172 Venezia, Italia

alvaro.reyes@uma.es

INTRODUCCIÓN

La oxidación preferencial de CO (CO-PROX) es sin duda uno de los procesos más prometedores para la purificación de hidrógeno para su uso en pilas de combustible, donde se requieren menos de 40 ppm de CO para un buen funcionamiento. Se han propuesto varios sistemas catalíticos basados en óxidos metálicos y metales nobles [1]. El uso de nanopartículas de Au soportadas sobre distintos oxidos metálicos con propiedades redox [2], como el α-Fe_2O_3, TiO_2 y CeO_2 ha sido objeto de multitud de trabajos. Se ha estudiado la sinergía entre el CeO_2 y el ZrO_2 en el proceso PROX utilizando CuO soportados sobre soportes mesoporosos tipo MSU y SBA-15 [3,4]. Por tanto se aprovechará este conocimiento para su aplicación al sistema Au/CeO_2, soportado sobre sílice SBA-15 dopada con Zr, que es el objeto de este trabajo.

MATERIALES Y MÉTODOS

A una sílice SBA-15 dopada con Zr, con una relación molar Si/Zr=10, preparada según el método expuesto en [4], se le ha soportado un 10 wt.% de Ce en forma de CeO_2, por el método de impregnación a humedad incipiente ycalcinado a 550 ºC. Seguidamente, a este material se le incorporó un 1 wt.% de Au, partiendo de $HAuCl_4$ por dos métodos: mediante hidrólisis a pH=10 y 80 ºC (DP) y mediante la incorporación de un sol de Au, siguiendo la ruta propuesta en [5] (CP). Los dos materiales obtenidos se nombraron SZCe10AuDP y SZCe10AuCP.

Los DRX se realizaron con un difractómetro *X'pert PRO MPD* usando radiación Cu $K_{\alpha 1}$, trabajando a 45 kV y 40 mA. Los parámetros texturales se obtuvieron a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K mediante un equipo automático ASAP 2020. Las imagenes de TEM se utilizó un microscopio *Phillips CM-200* equipado con una cámara CCD para adquisición de imágenes. Para el estudio de los materiales mediante XPS se utilizó un *Physical Electronic PHI 5700* usando radiación de Mg Kα y utilizando la señal del carbono adventicio a 284,8 eV como referencia.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Mediante DRX se detecta la presencia de CeO_2 y Au, y no se observa ni SiO_2, ni ZrO_2. Las micrografías TEM indican la existencia de la red hexagonal característica de la sílice SBA-15, así como nanopartículas de Au con un tamaño medio de 2-3 nm sobre la red de poros.

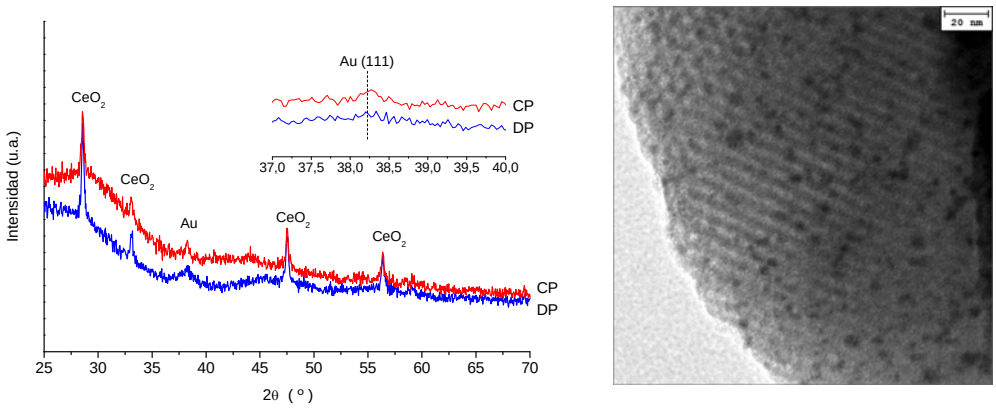


Figura 1. Difractogramas de los materiales y micrografía TEM de SZ10AuDP

De los datos recogidos en la Tabla 1, se observa que los materiales presentan una elevada área superficial, encontrándose una mayor dispersión de Au en el material CP, tal como indican los datos de XPS.

Tabla 1. Parámetros superficiales de los materiales estudiados

Material	$S_{BET}(m^2/g)$	$Vp(cm^3/g)$	$d_{p,BJH}(nm)$	$\%Au_{sup}$	$\%Ce_{sup}$	*Au/Ce*
SZCe10AuDP	298	0.32	3.8	0.35	0.62	0.56
SZCe10AuCP	382	0.27	3.8	1.73	0.45	3.84

Estudios preliminares, arrojan que estos materiales presentan un buen comportamiento para la reacción CO-PROX a temperaturas relativamente bajas (80-120 ºC).

REFERENCIAS

[1] E.D. Park, D. Lee, H.C. Lee, *Catal. Today* 139 (2009) 280.

[2] M. Haruta, *Gold Bull.* 37 (2004) 1.

[3] E. Moretti, L.Storaro, A. Talon, R. Moreno-Tost, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, M. Lenarda., *Catal. Lett.* 129 (2009) 323.

[4] Á. Reyes-Carmona, A. Arango-Díaz, E. Moretti, A. Talon, L. Storanno, M. Lenarda, A. Jiménez-López, E. Rodríguez-Castellón, *J. Power Sources* doi:10.1016/j.jpowsour.2010.10.019

[5] A. Beck, A. Horváth, Gy. Stefler, R. Katona, O. Geszti, Gy. Tolnai, L.F. Liotta, L. Guczi, *Catal. Today* 139 (2008) 180.

OXIDACIÓN PREFERENCIAL DE CO EN PRESENCIA DE H_2 (PROX) SOBRE CATALIZADORES TIPO $Au/Ce_{1-x}Eu_xO_{2-x/2}$

W.Y. Hernández, F. Romero-Sarria, M.A. Centeno, J.A. Odriozola

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

INTRODUCCIÓN

La reacción PROX es considerada como uno de los métodos más efectivos para la eliminación de trazas de CO en corrientes de hidrógeno, generado a partir de procesos de reformado ú oxidación parcial de hidrocarburos ligeros y alcoholes [1]. En esta reacción, los catalizadores a base de nanopartículas de oro altamente dispersas sobre óxidos reducibles, particularmente el CeO_2, se han mostrado como altamente activos, especialmente a baja temperatura [2-4]. Recientemente se ha reportado el importante papel de las vacantes de oxígeno del soporte en las propiedades catalíticas de los catalizadores de oro en reacciones de oxidación [4,5]. Estas vacantes actúan como centros de nucleación de oro y de adsorción y activación del oxígeno [5,6]. En el presente trabajo, se evaluó el efecto de la modificación de un soporte de CeO_2 mediante la introducción de cationes Eu^{3+} en su estructura, con objeto de aumentar el número de vacantes de oxígeno y poder relacionarlo con el cambio producido en las propiedades estructurales, electrónicas y catalíticas del catalizador de oro soportado en el mismo. Igualmente, se evaluó el efecto de la atmósfera de activación (O_2 o H_2) y de la presencia de CO_2 y/o H_2O en la corriente reactiva, en las prestaciones catalíticas a la reacción PROX de los sistemas preparados

EXPERIMENTAL

La síntesis del soporte Ce_Eu(10) y el catalizador Au/Ce_Eu(10) se ha reportado en trabajos previos [4,5]. El soporte corresponde a un óxido de cerio dopado con un 10 % (p/p) de Eu_2O_3 sobre el cual se depositó un 1 % (p/p) de Au. La caracterización básica de los sólidos se llevó a cabo por medio de técnicas como fluorescencia de rayos X, adsorción de N_2 a 77 K, difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía Raman. El montaje empleado para llevar a cabo la reacción (PROX) y las condiciones utilizadas, se encuentran reportados en la referencia [7]. Se empleó una mezcla de reacción de composición característica 50% H_2; 2% CO; 1% O_2 y N_2 (% v/v) como gas de balance. El efecto de la atmósfera de pre-tratamiento sobre la actividad catalítica del sólido Au/Ce_Eu(10) se analizó empleando O_2 ó H_2 durante el periodo de activación. De igual manera, se evaluó el efecto de la presencia de CO_2 y/ó H_2O en el medio, empleando un 10% v/v de uno u otro componente en la mezcla de reacción.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se observa en la figuras 1a) y 1b), la conversión de CO y la selectividad de O_2 (representada frente a la conversión de CO) obtenidas sobre el sólido Au/Ce_Eu(10) activado en atmósfera reductora (H_2), son considerablemente superiores a las del material pre-tratado en presencia de oxígeno. La activación en presencia de H_2 de este tipo de materiales favorece considerablemente su actividad catalítica frente a la reacción

de oxidación total de CO [5]. Este efecto se debe al aumento en el número de vacantes de oxígeno del soporte, que actúan como centros para la adsorción y activación del O_2 de la fase gas, y a la redispersión de las partículas de Au presentes en el catalizador. Lo anterior se ha puesto en evidencia mediante el empleo de técnicas de caracterización "in situ" tales como DRIFTs, DRX y espectroscopía Raman [4-6]

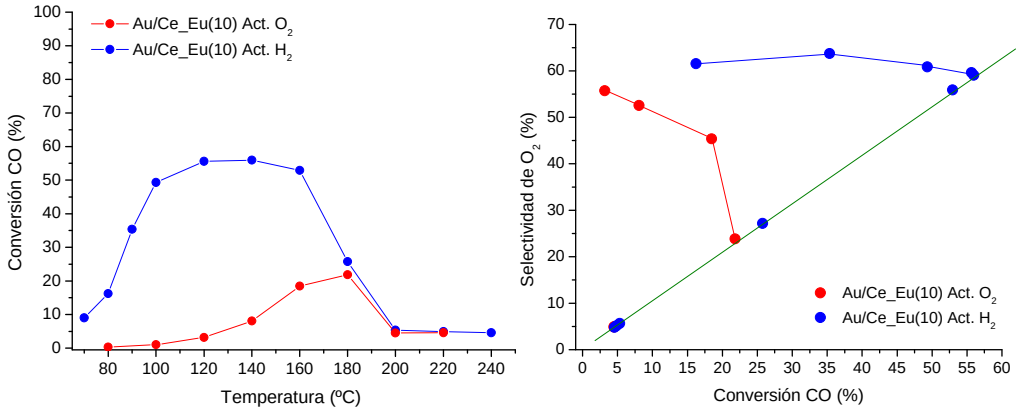


Figura 1. a) Conversión de CO en función de la temperatura. b) Selectividad de O_2 en función de la conversión de CO (efecto de la atmósfera de activación)

La introducción de CO_2 en la mezcla de reacción provoca la disminución de la conversión de CO del catalizador. Este efecto puede atribuirse a la formación de especies tipo carbonato en la superficie del material, que afectan la velocidad de oxidación de CO. [3]. Por otro lado, la presencia de agua incrementa la actividad catalítica del sólido en el intervalo de temperaturas entre 120 y 140 ºC. Este efecto fue asociado a la influencia del H_2O sobre la estabilidad de las especies carbonatos y/ó al desplazamiento del equilibrio de la reacción "reverse water gas-shift" (RWGS), responsable del límite termodinámico del proceso PROX.

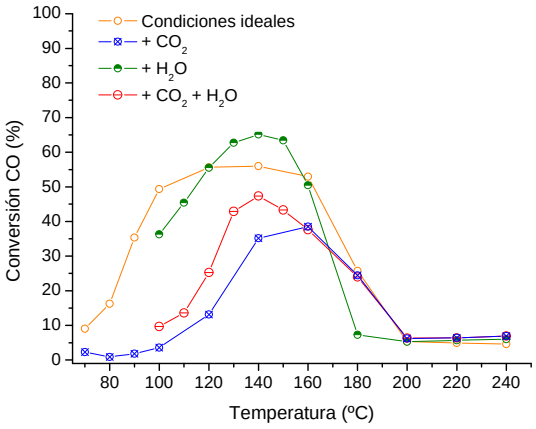


Figura 2. Conversión de CO en función de la temperatura (efecto de la presencia de CO_2 y/ó H_2O

BIBLIOGRAFÍA

[1] E.D. Park, D. Lee, H.C. Lee, *Catal. Today* 139 (2009) 280

[2] O.H. Laguna, F. Romero-Sarria, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, *J Catal.* 276 (2010) 360

[3] G.C. Bond, C. Louis, D.T. Thompson, *Catalysis by gold* London, 2006.

[4] W.Y. Hernández, M.A. Centeno, F. Romero-Sarria, J.A. Odriozola, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 5629

[5] W.Y. Hernández, F. Romero-Sarria, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 10857

[6] M.I. Dominguez, F. Romero-Sarria, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, *Appl. Catal. B* 87 (2009) 245

[7] W.Y. Hernández, M.A. Centeno F. Romero-Sarria, S. Ivannova, M. Montes, J.A. Odriozola, *Catal. Today* 157 (2010) 160

CATALIZADORES MONOLÍTICOS PARA LA OXIDACIÓN PREFERENCIAL DE CO

L. Gómez[1], I. Tiscornia[1]*, N. Navascués[2], A. Boix[1], E. Miró[1]

[1]*Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, INCAPE (FIQ, UNL-CONICET). Santiago del Estero 2829, 3000 Santa Fe (Argentina)*
[2]*Instituto Universitario de Nanociencia de Aragón, INA. M. Esquillor s/n, 50018 Zaragoza (España)*
**itiscornia@fiq.unl.edu.ar*

INTRODUCCIÓN. Los monolitos constituyen un efectivo sistema para llevar a cabo reacciones catalíticas; el uso de los mismos permite un mejor contacto entre reactivos y catalizador, además reduce considerablemente la pérdida de carga que habitualmente genera un sólido en polvo. Por esta razón, los mismos son muy utilizados para la eliminación de contaminantes y reacciones de combustión, entre otros [1,2]. En este trabajo la reacción de interés es la Oxidación Preferencial de CO (COProx) y para tal fin se preparó una serie de catalizadores Co/ZrO_2 en polvo y monolíticos sobre una estructura de cordierita comercial.

EXPERIMENTAL. *Preparación de monolitos.* En primer lugar se realizó la incorporación de la capa de ZrO_2 mediante ciclos sucesivos de impregnación por washcoating, secado y calcinación hasta alcanzar una ganancia adecuada (Tabla 1). La suspensión utilizada en cada caso se detalla en la misma tabla. El cobalto fue incorporado por inmersión en solución de $Co(CH_3COOH)_2$. Finalmente todos los monolitos fueron calcinados a 700°C. Además se prepararon catalizadores en polvo con diferentes contenidos de Co mediante el método de impregnación húmeda utilizando ZrO_2 en polvo como soporte. *Caracterización*. Los catalizadores fueron caracterizados mediante SEM, TEM, EDX, L. Raman y DRX. *Actividad catalítica.* Las medidas se llevaron a cabo bajo las siguientes condiciones de reacción: 1% CO, 1% O_2, 40% H_2 y se balanceó con He para lograr una relación $W/F=2.1 mg \cdot cm^{-3} \cdot min$.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN. La Tabla 1 muestra en detalle los monolitos preparados, las cargas logradas de circonia y el contenido de cobalto.

Tabla 1. Características y contenido de catalizador de los monolitos.

Monolito	Composición de la suspensión	Ganancia de ZrO_2 (%p/p)	Ganancia de Co (%p/p)
MA	10%p/p ZrO_2/ác.acético	11.6	15.9
MB	20%p/p ZrO_2/ác.acético	12.5	11.1
MC	Nyacol ZrO_2	28.5	10.6
MD	20%p/p ZrO_2/Nyacol ZrO_2	17.5	10.6

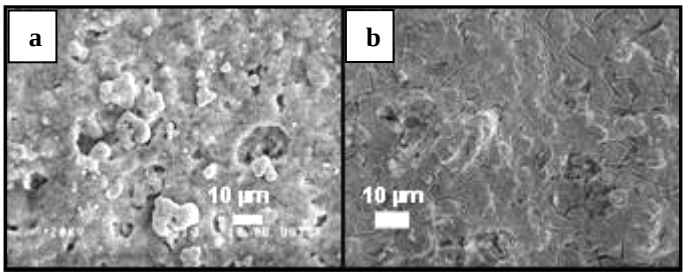


Figura 1. Micrografias SEM MB(a) y MC(b).

En la Figura 1 se muestran las imágenes obtenidas de los estudios SEM sobre los monolitos MB y MC. Puede observarse que el cubrimiento del monolito MB es compacto y homogéneo (Fig. 1a), mientras que en el MC se aprecian quiebres interconectados en toda la superficie, posiblemente debidos a fenómenos ocurridos durante el secado y la calcinación [3]. Los análisis realizados mediante EDX confirmaron una distribución uniforme de Co en la capa activa de ambos monolitos.

Se encuentra reportado en bibliografía [4] que la especie activa de este catalizador es la espinela Co_3O_4, de elevada capacidad redox. Caracterizaciones llevadas a cabo mediante Raman y DRX sobre los polvos y monolitos permitieron determinar la presencia de dicha especie. Particularmente en MB y MC se comprobó que la misma se encontraba altamente dispersa en el film.

En la Figura 2 se representan la conversión y selectividad frente al aumento de la temperatura de los 4 monolitos mencionados para la reacción de COProx. Puede observarse que el catalizador con mejor actividad, MC, resultó ser aquel preparado a partir de la suspensión coloidal Nyacol. Es posible que la estructura más abierta presente en la morfología de su cubrimiento permita un mejor acceso de los reactivos hacia los sitios activos y un proceso de transferencia de masa más rápido.

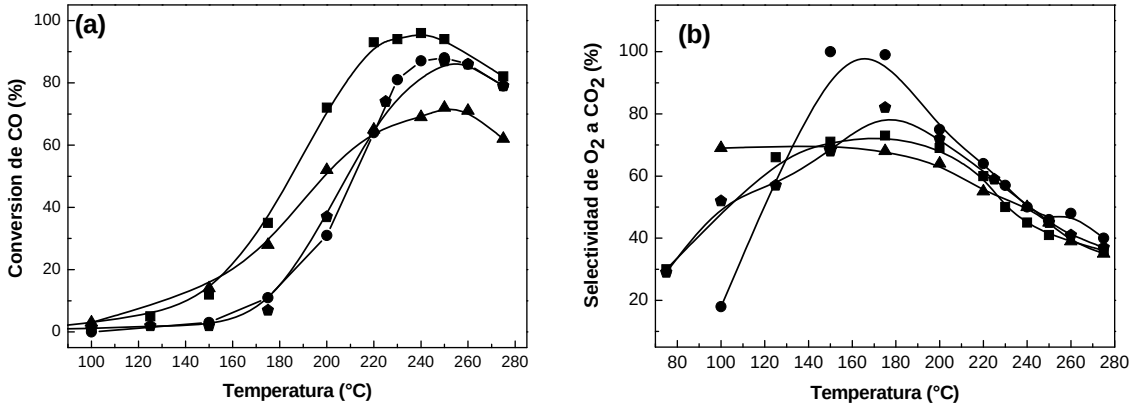


Figura 2. Conversión (a) y Selectividad (b) de monolitos.▲MA ⬟MB ■MC ●MD.

BIBLIOGRAFÍA

[1] P. Avila, M. Montes, E.E. Miró, Chem. Eng. J. 109 (2005) 11-36.

[2] T. Wang, S. Yang, K. Sun, X. Fang, Ceram. Int. 37 (2010) 621-626.

[3] E. Banús, V. Milt, E.E Miró, M.A. Ulla, Appl. Catal. A: General 362 (1-2) (2009) 129-138.

[4] M.M. Yung, Z. Zhao, M.P. Woods, U.S. Ozkan, J. Mol. Catal. A: Chemical 279 (2008) 1-9.

INFLUENCIA DE LA ACIDEZ EN ZEOLITA ZSM-5 EN LA CONVERSIÓN DIRECTA DE GAS DE SÍNTESIS A DME

Andrés García-Trenco, Agustín Martínez

Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC, Av. de los Naranjos s/n, 46022 Valencia.
E-mail: amart@itq.upv.es (A. Martínez).

INTRODUCCIÓN

La síntesis directa de dimetil éter (DME) a partir de gas de síntesis (proceso conocido como STD o *syngas-to-DME*) está recibiendo un gran interés debido al gran potencial de este compuesto oxigenado como combustible sustitutivo del diesel convencional dado su elevado índice de cetano y bajas emisiones contaminantes [1]. Generalmente, para el proceso STD se emplean catalizadores híbridos formados por mezcla física de un catalizador de síntesis de metanol basado en Cu y zeolita ZSM-5 como componente ácido de deshidratación. A pesar de que es conocido que la actividad de la zeolita para la deshidratación de metanol a DME depende principalmente de sus propiedades ácidas, existe cierta controversia en la literatura previa respecto al impacto del tipo (Brønsted o Lewis), número y fortaleza de los centros ácidos en el comportamiento de los catalizadores híbridos de STD [2-4]. El presente estudio pretende contribuir a elucidar estos aspectos que son clave para el desarrollo de catalizadores de STD más eficientes.

EXPERIMENTAL

La zeolita HZSM-5 comercial CBV3020 (Zeolyst Int, Si/Al= 16, muestra HZ) se sometió a intercambios iónicos con cationes Na^{+} y Co^{2+} (tres grados de intercambio en cada caso, series Na*x*HZ y Co*x*HZ, respectivamente) y a un tratamiento con HCl (1M) a 100ºC/12h (muestra HZA) con el fin de variar en un amplio rango la densidad y fortaleza de los centros ácidos Brønsted y Lewis. Los catalizadores híbridos se obtuvieron por mezcla física de un catalizador de síntesis de metanol $CuO/ZnO/Al_2O_3$ (relación atómica Cu:Zn:Al= 6:3:1, abreviado como CZA) y zeolita en una relación másica CZA:zeolita= 2:1. Los materiales fueron caracterizados por ICP-OES, DRX, adsorción de N_2, ^{27}Al MAS RMN, FTIR-piridina y NH_3-TPD. Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo en las siguientes condiciones: a) deshidratación de metanol: 260ºC y 0.1 MPa, b) STD: 260ºC, 4.0 MPa, 1700 $cm^3/(g_{cat}\cdot h)$, gas de síntesis: $66\%H_2/30\%CO/4\%CO_2$ (% molar), previa reducción *in situ* del catalizador híbrido en una corriente de $5\%H_2/N_2$ a 245ºC durante 10 h.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los diferentes tratamientos aplicados a la zeolita de partida HZ no alteraron significativamente los valores de área BET y microporo, pero sí sus propiedades ácidas. Así, mientras que la zeolita HZ posee mayoritariamente centros ácidos Brønsted (B) con una contribución importante de centros ácidos Lewis (L) fuertes asociados a especies de Al extrared o EFAL, los intercambios parciales con Na^{+} o Co^{+2} produjeron una disminución en la densidad de centros ácidos B proporcional al grado de intercambio y, especialmente en el caso del Na^{+}, de su fuerza ácida debido a una neutralización

preferencial de los centros B más fuertes. Al mismo tiempo, el intercambio iónico dio lugar a un aumento del número de centros ácidos L (asociados a los cationes) de menor fortaleza que los de EFAL. Finalmente, el tratamiento ácido eliminó prácticamente la acidez de tipo L de la zeolita HZ como resultado de la retirada selectiva de EFAL sin producir cambios significativos en el nº y fortaleza de los centros de tipo B. Como se observa en la Fig. 1, se encontró una buena correlación lineal entre la velocidad inicial de deshidratación y la concentración de centros ácidos B fuertes (capaces de retener piridina a 400ºC). No obstante, la zeolita tratada con ácido (HZA) mostró una actividad inferior a la de partida (HZ) a pesar de que ambas poseen prácticamente el mismo nº de centros ácidos B fuertes. De estos resultados se concluye que: a) a la temperatura a la que tiene lugar el proceso STD (260ºC) la deshidratación de metanol ocurre principalmente sobre los centros ácidos B más fuertes, b) los centros ácidos de tipo L fuertes asociados a EFAL también son activos para la deshidratación en las condiciones STD, y c) los centros ácidos L de menor fortaleza relacionados con los cationes Na^+ y Co^{2+} no muestran una actividad de deshidratación significativa.

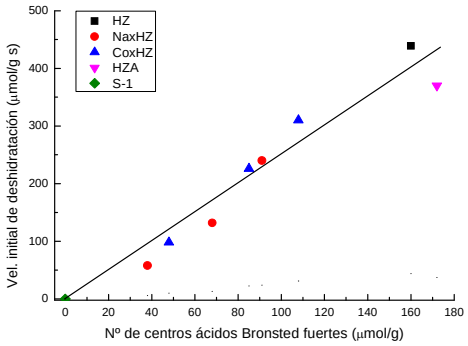


Fig. 1. Correlación entre la actividad de deshidratación de metanol y la acidez de la zeolita (S_{DME}>99.95%).

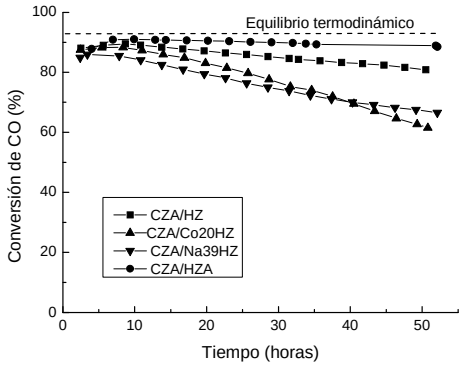


Fig. 2. Conversión de CO en función del tiempo para catalizadores híbridos CZA/ZSM-5(2:1) en el proceso STD.

Por otra parte, los ensayos STD con los catalizadores híbridos mostraron que la acidez de la zeolita ZSM-5 afecta principalmente a la estabilidad del catalizador con el tiempo, siendo los más estables y selectivos a DME (en contra de algunos estudios previos) los que contienen las zeolitas con mayor densidad de centros ácidos B fuertes (HZ y HZA). La menor estabilidad durante el proceso STD de los catalizadores híbridos basados en zeolitas intercambiadas con Na^+ y Co^{2+} se debe tanto a su menor nº de centros activos para la deshidratación como a una interacción entre la zeolita y el componente CZA que da lugar a una pérdida gradual de la actividad de éste para la hidrogenación de CO a metanol.

Los autores agradecen a la CICYT de España la financiación de este trabajo a través del proyecto CTQ2010-17988/PPQ. A.G.T. agradece al MICINN la concesión de una beca predoctoral FPI.

BIBLIOGRAFÍA

[1] T.A. Semelsberger, R.L. Borup, H.L. Greene, J. Power Sources 156 (2006) 497.
[2] Q. Ge,Y. Huang, F. Qiu, S. Li, Appl. Catal. A 167 (1998), 23.
[3] D. Mao,W. Yang, J. Xia, B. Zhang, Q. Song, Q. Chen, J. Catal. 230 (2005), 140.
[4] J.H. Kim, M.J. Park, S.J. Kim, O.S. Joo, K.D. Jung, Appl. Catal. A 264 (2004), 37.

SELECTIVIDAD DE CATALIZADORES Pt/H-TIPO HACIA LA APERTURA DE ANILLOS EN REACCIONES DE HIDROCRAQUEO DE POLIESTIRENO

E.G. Fuentes, M.P. González, J.I. Gutiérrez, R. López, J.R. González

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad Del País Vasco, Bilbao, CP 49940, España, Fax 946015963
edwin.gustavo.fuentes@ehu.es.

INTRODUCCIÓN

Regulaciones ambientales limitan el contenido de aromáticos en combustibles. Por ello, se están desarrollando nuevos catalizadores que fomenten la apertura selectiva de anillos, para dar lugar a hidrocarburos con mayor valor añadido [1]. Catalizadores bifuncionales compuestos de un metal noble soportado sobre sólidos porosos ácidos están siendo estudiados para la apertura de anillo, como estrategia de valorización de residuos plásticos. Se ha observado que específicamente el PS produce en su proceso de degradación un alto contenido de compuestos aromáticos [2,3].

EXPERIMENTAL

Se prepararon catalizadores de Pt sobre H-ZSM5, H-B y H-Y; por intercambio iónico, secados a 120 ºC, calcinados a 500ºC, y reducidos en una corriente de 5% de H_2 a 500ºC, y. Las reacciones fueron realizadas en un autoclave de 300 ml con alimentación continua de H_2. Las fracciones, gaseosa y líquida, fueron analizadas por GC-FID, y el grado de degradación del polímero se determinó mediante GPC -IR.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 1 muestras las características de los catalizadores en estudio y la Figura 1 las selectividades de los catalizadores estudiados en función de la conversión. Se observa que las conversiones de decalina bajo las mismas condiciones de operación, ordenadas de forma ascendente con respecto al catalizador usado es la siguiente: Pt/H-ZSM5 < Pt/H-Y < Pt/H-Bea. Este comportamiento se asocia principalmente a parámetros de los catalizadores como son la acidez total, la relación B/L de los sitios ácidos y al tamaño de partícula. Como se observa en la Tabla 1, el orden de la relación

Tabla 1. Caracterización de los catalizadores

	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_{micro} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{meso} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Cont. Pt. (% peso)	Disp. H/Pt	Acidez (mmol $NH_3 \cdot g^{-1}$)			B/L
						Total	Débil	Fuerte	
Pt/H-ZSM5	460	0,17	0,08	0,5	0,6	0,44	0,18	0,26	3,64
Pt/H-Bea	580	0,23	0,55	0,5	0,4	0,31	0,15	0,19	1,65
Pt/H-Y	820	0,33	0,73	0,5	0,2	0,60	0,34	0,26	1,10

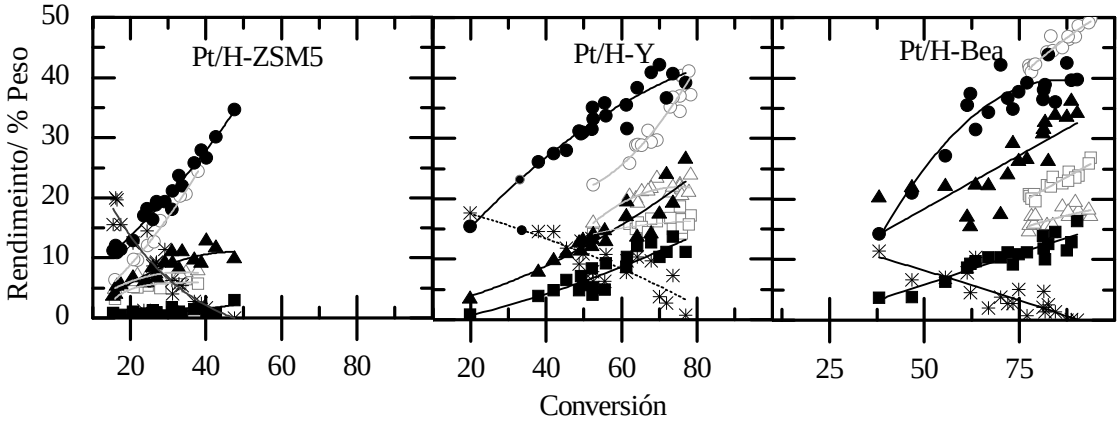


*Figura 1. Conversión y selectividad catalizadores. 6 MPa, 648-685 K. 0-4 h de reacción. Apertura de anillo: ○ Decalina, ● 30% PS/decalina. Craqueo: Δ Decalina, ▲ 30% PS en decalina. Otros: □: decalina, ■ 30% PS/decalina *PS Residual.*

B/L es Pt/H-Y < Pt/H-Bea < Pt/H-ZSM5; sin embargo, debido a que los poros del Pt/H-ZSM5 son de menor diámetro que la molécula, la reacción se lleva a cabo en la superficie del catalizador y, por tanto, este catalizador presenta las menores conversiones.

Respecto a la selectividad de los catalizadores, se observa que los productos de apertura de anillo –alquil-ciclohexanos, alquil-bencenos y parafinas e isoparafinas C_{10}– son mayoritarios en todos los casos, seguidos por productos de craqueo correspondientes a parafinas, isoparafinas C_{10-} y alquil-ciclopentanos. Finalmente, encontramos productos de deshidrogenación de la decalina e isómeros y otros.

La adición de 30% en peso de PS al sistema de reacción no modifica notablemente la conversión del sistema. Sin embargo, se observan tres aspectos relevantes. (i) La velocidad de reacción inicial es menor con la adición del PS, debido probablemente a fenómenos de transferencia de masa por la mayor viscosidad de la mezcla. (ii) La distribución de productos cambia respecto a las reacciones con 100% decalina. Sobre Pt/H-Y y Pt/H-ZSM5 se observa un incremento en la fracción de productos de apertura de anillo debido al aporte de alquil-bencenos provenientes de la degradación del PS y, en el caso del Pt/H-ZSM5, el tamaño de poro y la baja relación B/L del Pt/H-Y limitan la actividad catalítica. Por el contrario, en el caso del Pt/H-Bea, la fracción de productos de apertura de ciclo decrece respecto a la decalina, y es probable que los alquil-bencenos y benceno aportados por la degradación de PS sufran a su vez una apertura de anillo, dando lugar a parafinas e isoparafinas, contabilizados en la fracción de compuestos de craqueo. Finalmente, (iii) sobre los tres catalizadores se lleva a cabo la degradación total de poliestireno. Las macromoléculas de polímero se degradan en la superficie de los catalizadores y ésta se ve favorecida por la mayor densidad de sitios ácidos Brønsted.

BIBLIOGRAFÍA

[1] D. Hongbin, C. Fairbridge, H. Yang, Z. Ring, *Appl. Catal. A: General* 294 (2005) 1.
[2] K. Chandra, V. Sundaramurthy, A.K. Dalai, Z. Ring, *Appl. Catal. A: General* 321 (2007) 17.
[3] M. Santikunaporn, J.E. Herrera, S. Jongpatiwut, D. Resasco, *J. Catal. 228* (2004) 100.

ESTUDIO DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN ÓPTIMAS PARA LA PRODUCCIÓN DE OLEFINAS LIGERAS EN PROCESOS DE CRAQUEO CATALÍTICO DE ACEITES VEGETALES

J. A. Botas[a], D. Serrano[a,b], A. García[c] y R. Ramos[a]

[a] *Departamento de Tecnología Química y Energética, Universidad Rey Juan Carlos, C/ Tulipán s/n, 28933 Móstoles, Madrid;*
[b] *Instituto IMDEA Energía, C/ Tulipán s/n, 28933 Móstoles, Madrid*
[c] *Departamento de Tecnología Química y Ambiental, Universidad Rey Juan Carlos, C/ Tulipán s/n, 28933 Móstoles, Madrid;*
e-mail: david.serrano@urjc.es

Introducción

La problemática energética asociada al proceso de cambio climático, plantea la necesidad de buscar otros recursos diferentes a los tradicionales combustibles fósiles como fuentes para la producción de hidrocarburos. Una alternativa la constituyen los aceites vegetales debido a su alto contenido energético y baja proporción en oxígeno. Para un mejor aprovechamiento energético, estos aceites se someten a procesos de conversión catalítica, mediante los cuales se realiza la transformación de los triglicéridos en una amplia distribución de hidrocarburos [1]. Entre éstos, las olefinas gaseosas constituyen una familia particularmente interesante de hidrocarburos debido a su alta reactividad, lo que las hace muy apropiadas para diferentes procesos industriales. Las operaciones de conversión catalítica presentan la ventaja de poder dirigir la selectividad hacia determinados productos mediante el control y la selección de las condiciones de operación y de las propiedades del catalizador. La zeolita ZSM-5 se ha mostrado como un catalizador heterogéneo muy adecuado para el craqueo catalítico debido a su estructura cristalina uniforme y elevada acidez [2]. En este trabajo se ha estudiado el proceso de conversión catalítica del aceite de colza en hidrocarburos de bajo peso molecular empleando una zeolita ZSM-5 como catalizador. Para ello se ha analizado la influencia de la velocidad espacial de la alimentación, la temperatura y el tiempo de reacción sobre la distribución de productos de la temperatura de reacción,. A partir de los resultados obtenidos se han definido las condiciones de operación óptimas para la producción de olefinas gaseosas.

Procedimiento experimental

La etapa de experimentación se ha realizado en una instalación dotada de un reactor de lecho fijo (10 mm de diámetro interno y 30 mm de longitud) que permite evaluar la actividad del catalizador de manera continua bajo diferentes condiciones de operación. La alimentación de aceite se realiza mediante una bomba HPLC con capacidad para suministrar un flujo constante en el rango entre 0,01 y 5 cm^3/min. La temperatura de proceso se regula por medio de un horno cerámico tubular con un termopar situado en el seno del lecho catalítico. Las reacciones de craqueo catalítico se realizan a presión atmosférica y en atmosfera inerte de nitrógeno. Las temperaturas de reacción y el caudal de alimentación de aceite se variaron entre 400-600 ºC y entre

0,018-0,057 cm^3/min, respectivamente. El interior del reactor esta provisto de una malla de acero inoxidable sobre la que se depositan 0,05 g de lana de vidrio y 0,25 gramos de catalizador (ZSM-5). Se establece un tiempo de estabilización de 30 minutos, tras el cual se procede a la toma periódica de muestras cada 60 minutos hasta un tiempo total de reacción de 180 minutos. A la salida del reactor se produce la separación de las fases líquida y gaseosa mediante un condensador a 0 ºC. La composición de ambas fases se analiza por métodos cromatográficos y el análisis del coque depositado sobre el catalizador se determina por termogravimetría.

Resultados y discusión

En los ensayos realizados se han obtenido elevadas conversiones del aceite de colza (superiores al 85 %) fundamentalmente en: compuestos aromáticos, parafinas ligeras (C_1-C_4) y olefinas ligeras (C_2-C_4). No obstante también se producen compuestos oxigenados como consecuencia de procesos de desoxigenación, principalmente monóxido de carbono, dióxido de carbono y agua. Se ha observado una variabilidad de productos a medida que transcurre la reacción como consecuencia de la formación y deposición de coque sobre el catalizador. A medida que aumenta la temperatura se produce un incremento tanto en el grado de conversión del aceite como en la proporción de olefinas ligeras (Figura 1.A). Por otro lado se ha comprobado que la velocidad espacial de la alimentación juega un papel fundamental en la conversión catalítica al definir el tiempo de residencia de los reactivos y productos en el lecho catalítico. Para velocidades espaciales inferiores a 7,6 h^{-1} se produce una disminución en la producción de olefinas ligeras a bajos tiempos de reacción debido a la conversión de las olefinas ligeras en compuestos aromáticos [3]. Mientras que para velocidades espaciales superiores la formación de olefinas ligeras decrece, especialmente a tiempos de reacción elevados, debido a una mayor desactivación del catalizador por deposición de coque (Figura 1.B).

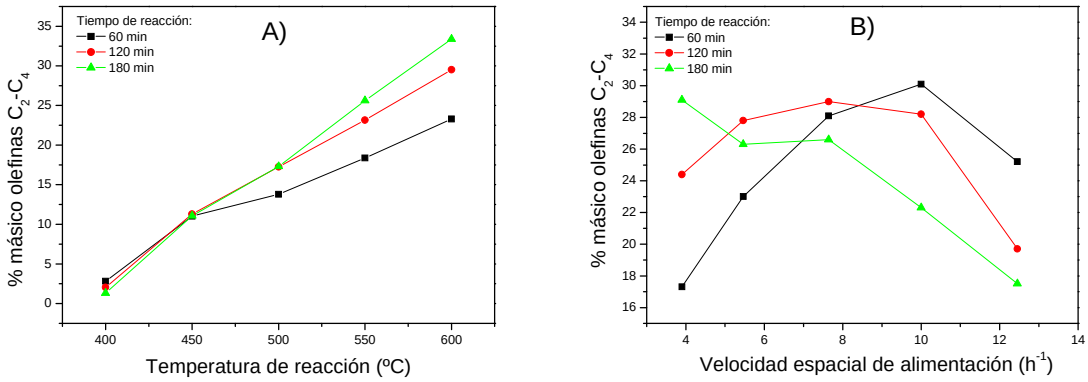


Figura 1. Evolución de la producción de olefinas gaseosas con: A) la temperatura (velocidad espacial= 3,8 h^{-1}), y B) la velocidad espacial (T= 550 ºC).

Bibliografía

[1] Y. Kang Ong, S. Bathia, *Energy* 35 (2010) 111-119.
[2] R.O. Idem, P.R. Katikaneni, N.N. Bakhshi, *Fuel Processing Technology* 51 (1997) 101-125.
[3] J. Adjaye, N.N. Bakhshi, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36 (1996) 3332-3346.

SÍNTESIS DEL ÁCIDO ADÍPICO A PARTIR DE CICLOHEXENO CATALIZADA POR SALES DE POLIOXOMETALATOS

J. Alcañiz, G. Trauwein, B. El Bakkali, M. Román

Depto Química Inorgánica, Universidad Alicante, E-03080
jalcaniz@ua.es; mcroman@ua.es

INTRODUCCIÓN

El ácido adípico es un compuesto químico intermediario de gran producción industrial, usado en la preparación del nylon-6,6. Su producción industrial se viene realizando mediante la oxidación del ciclohexanol a ciclohexanona con ácido nítrico, proceso en el cual se emiten 0.3 toneladas de N_2O por tonelada de ácido adípico. Esta emisión contribuye al calentamiento global y a la destrucción de la capa de ozono [1]. El peróxido de hidrógeno (H_2O_2) es un oxidante *verde* puesto que su producto es agua, sin embargo requiere del uso de catalizadores para conseguir conversiones elevadas [2]. En este trabajo analiza la aplicación de sales basadas en polioxometalatos como catalizadores en la producción de ácido adípico usando H_2O_2 como oxidante.

EXPERIMENTAL

Se prepararon una serie de catalizadores basados en sales de polioxometalatos: $Cs_3PMo_{12}O_{40}$ (CsPMo), $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$ (NH4PMo), $Cs_3PW_{12}O_{40}$ (CsPW), $(NH_4)_3PW_{12}O_{40}$ (NH4PW). La reacción catalítica se realizó a 75 ºC durante 6 horas en un autoclave con agitación en el cual se introdujeron: Ciclohexeno (2ml/20 mmol), Acetonitrilo (2ml, disolvente), H_2O_2 (30%) (8 ml/80 mmol), Catalizador (30 mmol). La conversión del ciclohexeno y la distribución de los distintos productos obtenidos se determinaron mediante cromatografía de gases.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

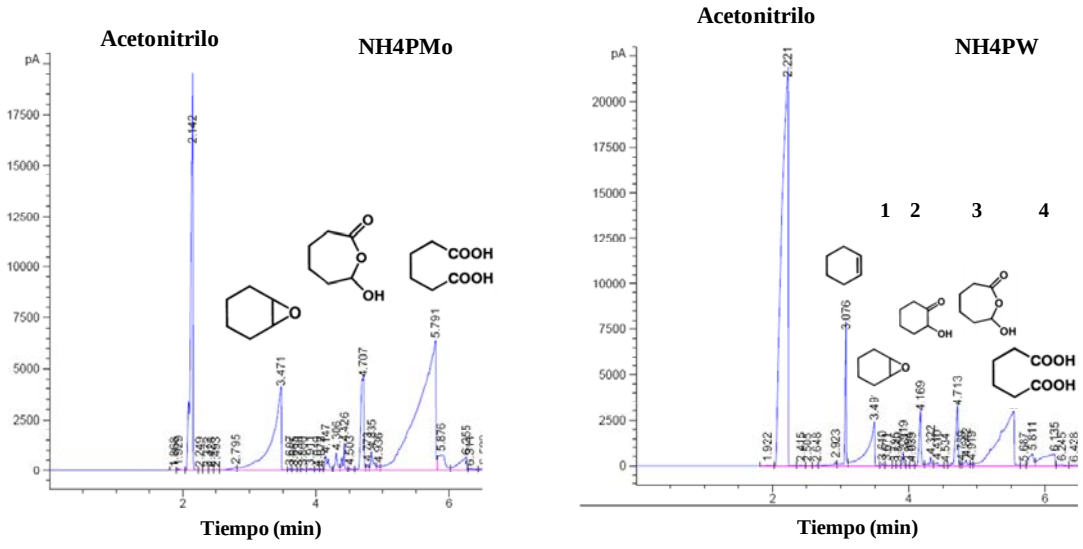


Figura 1. Cromatogramas tras 6 horas reacción utilizando como catalizadores sales de amonio de $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$ y $(NH_4)_3PW_{12}O_{40}$

A modo de ejemplo, en la figura 1 se presentan los cromatogramas obtenidos empleando dos sales amónicas con distintos polioxometalatos. Los resultados muestran diferencias significativas en el comportamiento de los dos catalizadores. NH4PMo da lugar a una mayor conversión del ciclohexeno (desaparece el pico, mientras con NH4PW aún se aprecia), y a una mayor selectividad en los productos (menos productos originados -indicados por números en la figura 1- y una mayor cantidad del adípico- 4). Asimismo, la sustitución del catión de las sales, amonio por cesio, también ejerce una cierta influencia en la reacción, como queda reflejado en los datos contenidos en la Tabla 1.

Tabla 1. Conversión (%) de ciclohexeno y selectividad (%)

	Conversión (%)	**Selectividad (%)**			
		1	**2**	**3**	**4**
NH_4PMo	100	15	-	7	65
CsPMo	95	10	-	-	70
NH_4PW	80	15	5.5	8	42
CsPW	80	17	-	9	40

El $[PMo_{12}O_{40}]$ resulta ser un catalizador muy eficiente en la oxidación del ciclohexeno con H_2O_2, alcanzando conversiones del 100 % con elevada selectividad hacia la formación del ácido adípico. La menor conversión y selectividad del $[PW_{12}O_{40}]$ está relacionada con su menor poder oxidante [3]. Por otra parte, el catión presente en la sal también interviene en la selectividad de los productos, y, en este sentido, las sales Cs dan lugar a un aumento en la selectividad hacia la formación del adípico. Asimismo, la incorporación de Cs aumenta la insolubilidad de las sales en las condiciones de la reacción, en comparación con las de amonio, lo cual resulta más interesante desde el punto de vista de su recuperación y reutilización.

Estos resultados ponen de manifiesto la idoniedad de las sales de polioxometalatos como catalizadores en la síntesis de ácido adípico. Sus propiedades catalíticas pueden ser modificadas cambiando tanto el metal del polioxometalato, como el catión empleado en la formación de la sal [3].

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Generalitat Valenciana y FEDER (PROMETEO/2009/047) y MCIN y Plan E (Project CTQ2009-10813/PPQ) la financiación recibida. B. El Bakkali agradece al MAEC-AECID su beca predoctoral.

BIBLIOGRAFÍA

[1] M. Chakrabarty, A. Mukherji, R. Mukherjee, S. Arima, Y. Harigaya, *Tetrahedron Lett.* 48 (2007) 5239.
[2] K. Sato, M. Aoki, R.Noyori, *Science* 281 (1998) 1646.
[3] Catalysts for fine chemical Synthesis. Vol 2: Catalysis by Polyoxometalates; Kozhevnikov, I., Ed.; John Wiley & Sons, Ltd.: Chichester, 2002.

ISOMERIZACIÓN DE POSICIÓN Y ESQUELETO DE PENT-1-ENO Y HEX-1-ENO SOBRE ZEOLITA HZSM-5 MODIFICADA CON POTASIO

Inés Coleto,[1] Dolores Esquivel,[1] María I. López,[1] María A. Carmona,[1] Manuel Mora,[1] José R. Ruiz,[1] Rafael Roldán,[2] Juan P. Gómez,[2] César Jiménez-Sanchidrián,[1] Francisco J. Romero-Salguero[1]

[1] *Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, Ctra. Nnal. IV, km 396, 14014 Córdoba, Spain*
[2] *Centro de Tecnología de Repsol, Ctra. Nnal. V, km 18, 28631 Móstoles (Madrid), Spain*
Email: qo1jisac@uco.es

INTRODUCCIÓN

Un contenido elevado de 1-alquenos en la gasolina puede causar problemas importantes en relación con las emisiones y con el propio motor del vehículo. Por ello, se han propuesto diferentes alternativas para transformar la abundante fracción de estos compuestos procedentes del proceso de FCC. Por ejemplo, se han convertido en compuestos aromáticos y/o isoalcanos para mantener el índice de octano de la gasolina [1]. Así mismo, sería muy ventajoso transformar los alquenos terminales y lineales en sus isómeros internos y ramificados, especialmente multirramificados, puesto que éstos son mucho más adecuados para la formulación de gasolinas y como reactantes en posteriores procesos (hudrogenación, eterificación, alquilación, hidroformilación, metátesis, polimerización, etc.), que condicirían a productos de mayor valor tanto para su aplicación en combustibles como para su uso como intermedios de síntesis [2,3].

EXPERIMENTAL

La zeolita ZSM-5 con una relación SiO_2/Al_2O_3 de 80 fue adquirida a Zeolyst Int. (referencia CBV8014). El potasio se depositó en la forma protónica de la zeolita tanto por impregnación a humedad incipiente como por intercambio iónico. También se incorporó platino en algunas muestras. Todos los catalizadores se caracterizaron mediante diferentes técnicas, tales como la difracción de rayos X, las isotermas de adsorción de nitrógeno, la desorción a temperatura programada de amoníaco (propiedades ácidas) y, en algunos casos, la reducción a temperatura programada y la quimisorción de hidrógeno. Los ensayos catalíticos se realizaron en un reactor de lecho fijo y flujo continuo (con d.i. de 10 mm) conectado a un cromatógrado de gases. En este trabajo se ha estudiado la transformación de dos 1-alquenos (pent-1-eno y hex-1-eno) a presión atmosférica.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con una velocidad espacial de 33.3 h^{-1}, la zeolita HZSM-5 dio lugar a conversiones superiores al 90% de pent-1-eno por encima de 450 ºC en atmósfera de

H_2. Los productos mayoritaros fueron pent-2-enos con una relación *trans/cis* alrededor de 2.5. Otros compuestos, principalmente isómeros ramificados, sólo estuvieron presentes en pequeñas cantidades. La selectividad cambió drásticamente al aumentar la temperatura. A 500 ºC los principales productos procedieron del craqueo y de la isomerización de esqueleto (tanto alcanos como alquenos). El isómero predominate fue el 2-metil-but-2-eno (11.6%). También se produjo una fracción significativa de compuestos C6 y C7+. Además, se obtuvo un rendimiento del 5.4% en cicloalcanos y cicloalquenos (C5 + C6). A 550 ºC, aumentaron notablemente los productos de craqueo, mientras que el resto disminuyeron. En comparación con las reacciones a 450 y500 ºC se observó un incremento del rendimiento a compuestos aromáticos, principalmente alquilbencenos.

Las propiedades ácidas de la zeolita se modificaron mediante la incorporación de potasio para aumentar la isomerización de esqueleto y minimizar el craqueo (Tabla 1). Los diferentes procesos se han relacionado con la distribución de centros ácidos de las zeolitas.

Tabla 1. Distribución de productos (agrupados en fracciones) en la transformación de pent-1-eno a 350 ºC en función del contenido de K en la zeolita HZSM-5.

	Contenido de K (%)			
	0	0.7	1.5	2.5
Craqueo	46.5	49.0	30.2	3.8
Compuestos C_5	32.8	32.7	56.6	94.0
Compuestos C_6	11.3	11.9	12.7	0.0
Compuestos C_{7+}	9.1	7.0	0.0	2.0
Isopentenos	20.3	21.7	43.1	54.7
Isopentanos	5.0	4.3	2.3	0.4
Isohexenos	5.4	6.3	7.5	0.0
Isohexanos	3.5	3.0	2.3	0.0
n-Pentano	2.0	1.0	0.8	0.8
2-Pentenos	4.9	5.0	9.3	33.2
2-Hexenos	0.8	1.1	1.0	0.0
Isómeros esq. totales	34.2	35.3	5.2	55.1
Aromáticos	8.3	0.0	0.0	0.0

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación recibida para esta investigación por parte del Ministerio de Ciencia e Innovación (Proyecto MAT2010-18778), Junta de Andalucía (grupo FQM-346) y Repsol.

BIBLIOGRAFÍA

[1] H. Long, X. Wang, W. Sun, G. Xiong, K. Wang, *Fuel* 87 (2008) 3660.
[2] I. Coleto, R. Roldán, C. Jiménez-Sanchidrián, J.P. Gómez, F.J. Romero-Salguero, *Fuel* 86 (2007) 1000.
[3] I. Coleto, R. Roldán, C. Jiménez-Sanchidrián, J.P. Gómez, F.J. Romero-Salguero, *Catal. Today* 149 (2010) 275.

DESACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR EN LA SÍNTESIS DE DME A PARTIR DE ALIMENTACIONES CON CO_2

I. Sierra, J. Ereña, A. Ateka, A.T. Aguayo, A.G. Gayubo, J. Bilbao

Departamento de Ingeniería Química, Universidad del País Vasco
Apartado 644, 48080 Bilbao
irene.sierra@ehu.es

INTRODUCCIÓN

El dimetiléter (DME) es un compuesto intermedio para la obtención de materias primas como el sulfato de dimetilo y para la síntesis de compuestos oxigenados aditivos de la gasolina. Las mayores expectativas de utilización del DME en el futuro radican en su uso como combustible limpio alternativo al diesel, debido a su alto índice de cetano, baja emisión de NO_x y casi nula emisión de partículas.

El proceso de obtención de DME a partir de gas de síntesis en una etapa desplaza el equilibrio termodinámico de la síntesis de metanol, lo que permite trabajar a mayor temperatura y menor presión que en la síntesis de metanol, y una mayor incorporación de CO_2 en la alimentación [1].

En un trabajo anterior se ha desarrollado una hipótesis para la desactivación del catalizador bifuncional CuO-ZnO-Al_2O_3/γ-Al_2O_3 empleado en la síntesis de DME a partir de gas de síntesis, que establece que la principal causa de la desactivación es la deposición de coque [2]. El coque se deposita inicialmente sobre los centros metálicos CuO-ZnO y en la interfase entre estos centros y la Al_2O_3 soporte, y a medida que aumenta el nivel de deposición de coque también se deposita en el soporte. La deposición de coque sobre la función ácida γ-Al_2O_3 sólo tiene lugar para contenidos de coque muy elevados. Por otra parte, se ha descartado la sinterización del Cu cuando se trabaja a temperaturas inferiores a 325 ºC [3].

En este trabajo se ha estudiado la desactivación del catalizador bifuncional cuando se alimentan al reactor mezclas binarias de (H_2+CO_2), comparando la distribución de productos con la obtenida empleando alimentaciones de (H_2+CO).

EXPERIMENTAL

El catalizador bifuncional consta de una función metálica para la síntesis de metanol (CuO-ZnO-Al_2O_3) y de una función moderadamente ácida para la deshidratación del metanol a DME (γ-Al_2O_3). Los ensayos de desactivación se han llevado a cabo en un reactor de lecho fijo Microactivity-Reference de PID Eng. & Tech., conectado en línea con un microcromatógrafo de gases Varian CP-4900.

El rendimiento del producto i, Y_i, se ha calculado como el porcentaje de carbono en la alimentación, $(n_{CO} + n_{CO2})_0$, que se convierte a carbono orgánico en el producto i:

$$Y_i = \frac{n_{C_i} n_i}{(n_{CO} + n_{CO_2})_0} \cdot 100 \qquad (1)$$

donde n_{Ci} es el número de átomos de carbono de cada producto, y n_i su caudal molar.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La síntesis de DME se ha llevado a cabo bajo las siguientes condiciones de operación: 275 ºC; 30 bar; tiempo espacial, 12.8 $g_{catal.}$ h $(mol_{reactantes})^{-1}$; relación H_2/CO_x en la alimentación, 3/1; tiempo de reacción, 30 h. En las Figuras 1 y 2 se muestra la evolución con el tiempo de los rendimientos de DME, metanol y parafinas, para alimentaciones de (H_2+CO) y de (H_2+CO_2), respectivamente.

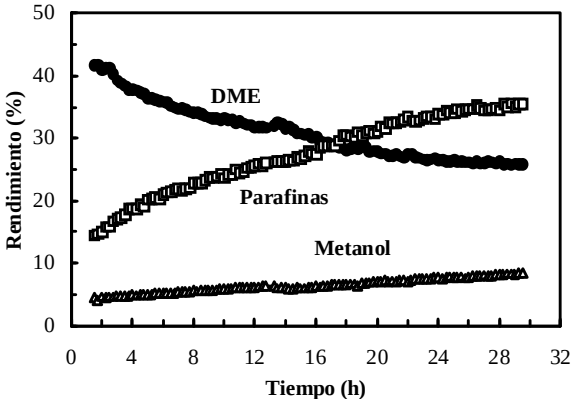


Figura 1. Evolución con el tiempo del rendimiento de los productos de reacción. Alimentación: H_2+CO.

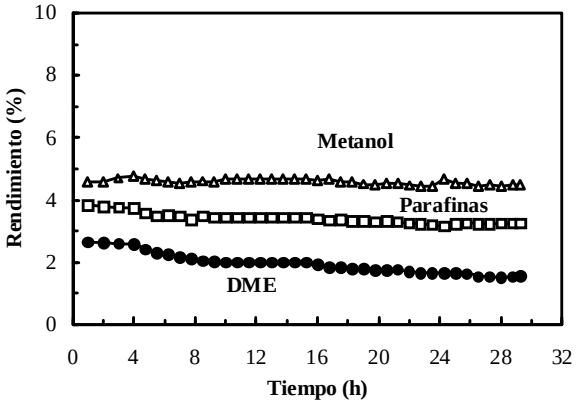


Figura 2. Evolución con el tiempo del rendimiento de los productos de reacción. Alimentación: H_2+CO_2.

Al alimentar (H_2+CO) al reactor, el rendimiento de metanol y parafinas aumenta con el tiempo. El elevado nivel de deposición de coque sobre la función metálica (5.5 %) origina la desactivación de la vía de formación de metanol, favoreciéndose mecanismos de reacción alternativos que dan lugar a la formación de parafinas.

Con alimentaciones de (H_2+CO_2) el nivel de desactivación es muy inferior al correspondiente a alimentaciones de (H_2+CO). La hidrogenación de CO_2 tiene una notable limitación termodinámica, que da lugar a un menor rendimiento de productos (Figura 2). Sin embargo, al utilizar alimentaciones con CO_2, la deposición de coque en el catalizador es muy baja, 0.09 %, como consecuencia de la mayor presencia de agua en el medio de reacción (formada a partir de la reacción inversa del gas de agua).

Si bien el catalizador ha sido preparado con un exceso de función ácida γ-Al_2O_3, la adsorción de agua (que compite con el metanol) es la responsable de la ligera pérdida de actividad del catalizador en condiciones en las que la deposición de coque es inapreciable.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha realizado con la financiación de la Universidad del País Vasco y el Departamento de Educación del Gobierno Vasco (Proyecto GIC07/24-IT-220-07) y del Ministerio de Ciencia e Innovación de España (Proyecto CTQ2010-19188/PPQ).

BIBLIOGRAFÍA

[1] X.D. Peng, A.W. Wang, B.A.Toseland, P.J.A. Tijm, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 4381.

[2] J. Ereña, I. Sierra, M. Olazar, A.G. Gayubo, A.T. Aguayo, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 2238.

[3] I. Sierra, J. Ereña, A.T. Aguayo, J.M. Arandes, J. Bilbao, *Appl. Catal. B: Environ.* 94 (2010) 108.

REGENERACIÓN DEL CATALIZADOR BIFUNCIONAL EN LA SÍNTESIS DE DME EN UNA ETAPA

J. Ereña, I. Sierra, A. Ateka, A.T. Aguayo, J.M. Arandes, J. Bilbao

Departamento de Ingeniería Química, Universidad del País Vasco
Apartado 644, 48080 Bilbao
irene.sierra@ehu.es

INTRODUCCIÓN

El gas de síntesis (obtenido a partir de carbón, gas natural o biomasa) se presenta como un complemento al petróleo en las próximas décadas para cubrir la creciente demanda de combustibles de automoción y de materias primas para la industria petroquímica. Como producto intermedio, el dimetiléter (DME) ha despertado un gran interés, porque es un combustible respestuoso con el medio ambiente, que puede sustituir al LPG del petróleo como combustible doméstico, y puede ser utilizado como aditivo de la gasolina y diesel de automoción [1,2].

En este trabajo se ha estudiado la regeneración del catalizador bifuncional CuO-ZnO-Al_2O_3/γ-Al_2O_3 utilizado en el proceso de obtención de DME en una etapa. A partir del estudio del comportamiento del catalizador en ciclos de reacción-regeneración se ha determinado la temperatura de reacción límite para evitar la desactivación por sinterización (irreversible), y se han seleccionado las condiciones para la regenerabilidad, aspecto clave para la viabilidad del proceso.

EXPERIMENTAL

El catalizador bifuncional (CuO-ZnO-Al_2O_3/γ-Al_2O_3) se ha preparado mediante mezcla en disolución acuosa de la función metálica seca y de la función ácida, con una relación másica entre ambas de 2:1, que permite que la síntesis de metanol sea la etapa limitante, con una rápida transformación del metanol a DME. El equipo de reacción (PID Eng. & Tech. Microactivity) consiste en un lecho fijo, que permite trabajar a alta temperatura y presión. El análisis en línea de los productos se ha llevado a cabo mediante un microcromatógrafo de gases Varian CP-4900. Para la combustión del coque se ha utilizado una termobalanza convencional (SDT 2960 de T.A. Instruments) acoplada a un espectrómetro de masas (Thermostar de Balzers Instruments).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los experimentos de combustión ponen de manifiesto que el coque está localizado en dos posiciones del catalizador diferentes (sobre los centros metálicos CuO-ZnO, y sobre el soporte Al_2O_3) y, en consecuencia, las dos fracciones de coque presentan una combustión diferenciada [3,4].

Como consecuencia de la presencia de dos fracciones de coque con diferente cinética de combustión, el catalizador se puede regenerar de manera selectiva utilizando comburentes para los que la combustión del coque sea muy lenta e incluso incompleta (O_2, N_2O y CO_2 diluidos), y a baja temperatura (< 275 ºC): primero se regeneran los

centros metálicos (recuperándose la superficie metálica del catalizador) y, posteriormente, la Al_2O_3 soporte (recuperándose la superficie específica BET).

Para operar interrumpidamente en ciclos de reacción-regeneración se han determinado como temperaturas límite 350 ºC para la etapa de reacción, y 325 ºC para la combustión del coque. A temperaturas superiores es notable el deterioro irreversible de la actividad tras 10 ciclos de reacción-regeneración, atribuible a la sinterización de los centros CuO-ZnO.

En la Figura 1 se muestran los resultados de la evolución con el tiempo del rendimiento de DME en las etapas de reacción primera, tercera y décima. La reacción se ha llevado a cabo a 275 ºC y la regeneración se ha realizado con O_2 diluido con He (5 % de O_2), a 250 ºC (Figura 1a) y a 325 ºC (Figura 1b). Para la regeneración completa del catalizador bifuncional resulta eficaz como comburente O_2 diluido con He, a una temperatura de 325 ºC, para la que se evita un excesivo aumento de la temperatura en los centros metálicos.

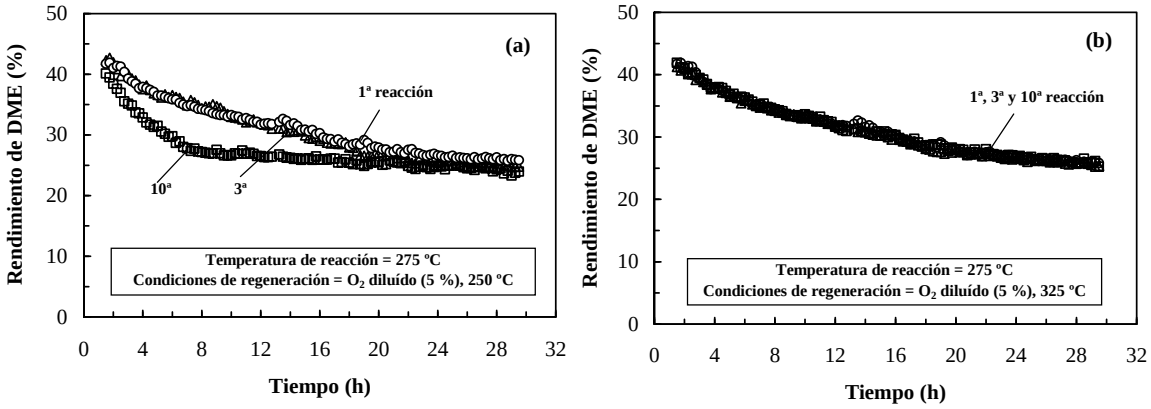


Figura 1. Evolución con el tiempo del rendimiento de DME en las etapas de reacción primera, tercera y décima, operando en ciclos de reacción-regeneración. Condiciones de reacción: 275 ºC; 30 bar; relación molar H_2/CO en la alimentación= 3/1; tiempo espacial= 12.8 (g catalizador) h (mol reactantes)$^{-1}$. Figura (a), regeneración con O_2 diluido con He a 250 ºC. Figura (b), regeneración con O_2 diluido con He a 325 ºC.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha realizado con la financiación de la Universidad del País Vasco y el Departamento de Educación del Gobierno Vasco (Proyecto GIC07/24-IT-220-07) y del Ministerio de Ciencia e Innovación de España (Proyecto CTQ2010-19188/PPQ).

BIBLIOGRAFÍA

[1] T.A. Semelsberger, R.L. Borup, H.L. Greene, *J. Power Sources* 156 (2006) 497.

[2] C. Arcoumanis, C. Bae, R. Crookes, E. Kinoshita, *Fuel* 87 (2008) 1014.

[3] A.T. Aguayo, J. Ereña, I. Sierra, M. Olazar, J. Bilbao, *Catal. Today* 106 (2005) 265.

[4] J. Ereña, I. Sierra, M. Olazar, A.G. Gayubo, A.T. Aguayo, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 2238.

ESTUDIO CINÉTICO DE LA DESHIDROGENACIÓN DE CICLOHEXANOL A CICLOHEXANONA

A. Romero[1], A. Santos[1], F. Pardo[1], E.Simón[1], J.M. Rosas[1]
[1] *Dpto Ingenieria Quimica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense Madrid. Ciudad Universitaria S/N. 28040 Madrid, España*

Email de contacto: esimonc@quim.ucm.es

INTRODUCCIÓN

La ciclohexanona es un importante intermedio en la fabricación de fibras sintéticas y constituye la materia prima para la fabricación de ε-caprolactama, precursor del nylon-6. La ciclohexanona se obtiene principalmente mediante deshidrogenación catalítica de ciclohexanol. Durante el transcurso de la reacción se producen diferentes impurezas, que van a condicionar en gran manera las propiedades finales de la fibra. En la industria se emplean reactores de lecho fijo que operan en modo adiabático o isotermo y catalizadores basados en Cu o en ZnO-CaO [1]. Los catalizadores comerciales basados en cobre se utilizan en condiciones suaves (200-300ºC) y son mayoritariamente formulaciones de CuO-ZnO y CuO-Cr_2O_3. En un trabajo anterior [2], estos catalizadores fueron examinados, siendo el catalizador de CuO-ZnO el de mayor actividad y mejor selectividad a ciclohexanona. La impureza mayoritaria obtenida con este catalizador en el proceso de deshidrogenación de ciclohexanol fue el fenol.

En el presente trabajo se ha llevado a cabo un estudio detallado de la cinética de deshidrogenación de ciclohexanol a ciclohexanona considerando la formación de fenol. Diferentes variables como la temperatura y las concentraciones de reactivo y productos han sido incluidas en el modelo cinético.

EXPERIMENTAL

La deshidrogenación catalítica de ciclohexanol a ciclohexanona se ha llevado a cabo en fase gas a presión atmosférica en un reactor tubular de lecho fijo de acero inoxidable en operación continua. Se ha empleado un catalizador comercial T-2130 óxido de cobre - óxido de zinc suministrado por Süd-Chemie. El lecho ha sido cargado con 10 g de cada catalizador. El catalizador fue reducido con 95% nitrógeno - 5% hidrógeno a 180 ºC durante 18 horas ($GHSV$ = 1100 h^{1}). Las temperaturas de operación fueron 220, 250 y 290 ºC. Los catalizadores fueron estabilizados en atmósfera de nitrógeno hasta alcanzar la temperatura de operación. El ciclohexanol alimentado fue dopado con un 5% de ciclohexanona para evitar su solidificación (p.f. 22ºC). El intervalo de caudal de alimentación fue de 0,1-1,75 mL/min (W/Q_L de 102-1773 g_{cat}·h/kg). La salida del reactor fue enfriada a 20 ºC y las fases gas y líquida separadas y recogidas. La fase líquida fue analizada mediante GC/FID y GC/MS.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

En primer lugar, se estudió de forma aislada la reacción principal de deshidrogenación de ciclohexanol a ciclohexanona. Para obtener el modelo cinético de

esta reacción se evaluaron tres mecanismos diferentes de reacción propuestos en la bibliografía. Estos mecanismos difieren en la adsorción de H_2, el primero considera que la adsorción del hidrógeno no se lleva a cabo, el segundo propone que se produce una adsorción molecular del mismo y en el tercero una adsorción disociativa. Para realizar los ajustes se utilizó un método numérico para regresiones no lineales basado en el algoritmo de Marquard. Las pequeñas diferencias observadas entre los tres modelos pueden ser explicadas debido a la baja adsorción de hidrógeno. El modelo cinético seleccionado fue el que no considera la adsorción de hidrogeno. En la Figura 1 se representan los datos experimentales, junto con los resultados obtenidos mediante el modelo finalmente seleccionado. La energía de activación de la reacción estimada tiene un valor de 57,3 kJ/mol. La validez del modelo seleccionado fue verificada con experimentación adicional con alta presión parcial de hidrogeno alimentando una mezcla equimolar de ciclohexanol e hidrogeno al reactor.

Al modelo cinético anterior se añadió la ruta para la formación de fenol. Para ello se tuvieron en cuenta, dos vías diferentes de formación de la impureza, una que considera que el fenol se obtiene a partir de la ciclohexanona y otra que sugiere la formación de fenol a partir del ciclohexanol. Los resultados de los ajustes parecen indicar que el fenol proviene principalmente de la ciclohexanona. La energía de activación de la formación de fenol estimada alcanzó un valor de 113,6 kJ/mol. Experimentos adicionales alimentando ciclohexanona pura al reactor fueron llevados a cabo, confirmando la validez del modelo propuesto.

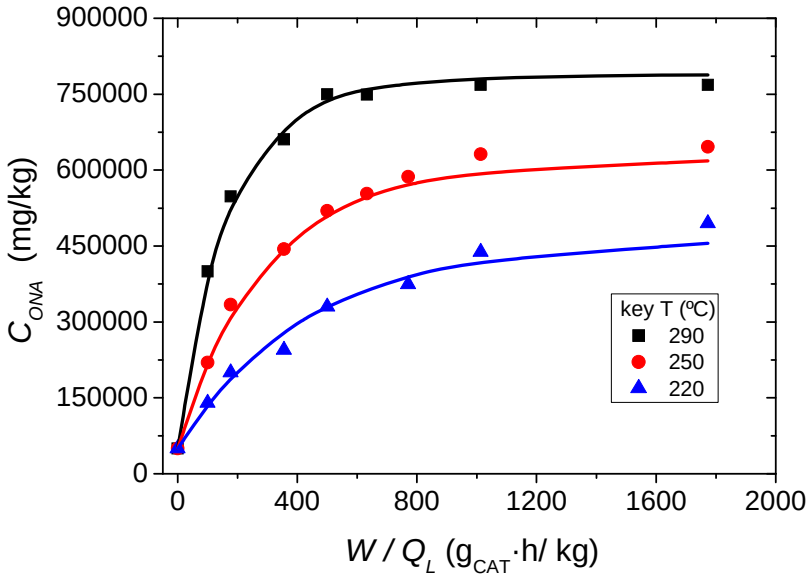


Figura 1. Concentración de ciclohexanona vs. W/Q_L a las diferentes temperaturas. Símbolos: datos experimentales. Líneas: valores simulados predichos por el modelo.

BIBLIOGRAFÍA

[1] H.A. Wittcof and R.G. Reuben, Industrial Organic Chemical. Ed. Wiley (1996) 253-264.
[2] A. Romero, A. Santos, D. Escrig and E.Simón, App.Catal. A Gen. 392 (2011) 19-27.

REGENERACIÓN DE CATALIZADORES CON CO_2 EN LA REACCIÓN DE OBTENCIÓN DE ESTIRENO A PARTIR DE ETILBENCENO

O. Irún, J. Lasobras, J. Soler, E. Francés, J. Herguido, M. Menéndez

Grupo de catálisis, separaciones moleculares e ingeniería del reactor (CREG)
Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), c/ Mariano Esquillor, s/n, 50018, Zaragoza (España) lorenap@unizar.es

INTRODUCCIÓN

La deshidrogenación catalítica de de etilbenceno es el proceso más relevante para la obtención de estireno que es un monómero importante en la síntesis de diversos polímeros [1]. Sin embargo, la alta endotermicidad de la reacción ($\Delta H°_{298}$ = 28,1 kcal/mol) y la formación de coque son problemas que todavía se deben afrontar. Como alternativa se ha propuesto la deshidrogenación oxidativa dado que es una reacción exotérmica pudiéndose trabajar a temperaturas y presiones menores. Entre los oxidantes propuestos, se ha demostrado que el CO_2 proporciona mejoras tanto de actividad como de selectividad [2].

EXPERIMENTAL

Tras una revisión bibliográfica, se seleccionaron cuatro catalizadores y se sintetizaron eligiendo las composiciones óptimas de acuerdo con los resultados de los autores. Los catalizadores preparados fueron los siguientes: V_2O_5/Al_2O_3 (1,5 mmol V/ g. catalizador) [3], MnO_2-ZrO_2 (0,84 mmol Mn/ g. catalizador) [4], Vanadium-doped titanium mixed oxide (V-TiO_2) (1,25 mmol V/gr. catalizador) [5] and V_2O_5-CeO_2/TiO_2-ZrO_2 (0,84 mmol V/gr. catalizador) [6]. Con objeto de conocer la capacidad redox, la actividad y la formación de coque en la reacción de cada uno de los catalizadores se llevaron a cabo distintos estudios transientes alimentando series de pulsos de H_2, CO_2, etilbenceno y oxígeno a tres temperaturas diferentes (450, 500 y 550ºC). Los reactivos no consumidos y los productos se analizaron mediante la técnica de espectroscopia de masas. El consumo de los reactivos se cuantificó comparando el área de los pulsos con otros equivalentes en los cuales no se había producido reacción.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestran los resultados de conversión de etilbenceno para los cuatro catalizadores a 550ºC. Como puede observarse, los catalizadores V_2O_5/Al_2O_3 y V-TiO_2 presentan una alta actividad en los primeros instantes de la operación pero, tras aproximadamente 15 pulsos, la desactivación ocasiona una rápida disminución de la conversión. Este proceso está en concordancia con la formación de coque que describen los autores [3,5]. La adición de CeO_2 evita, en parte, el proceso de desactivación si bien

los resultados de conversión son menores. Sin embargo, el catalizador MnO_2-ZrO_2 presenta un buen comportamiento tanto en actividad como en estabilidad.

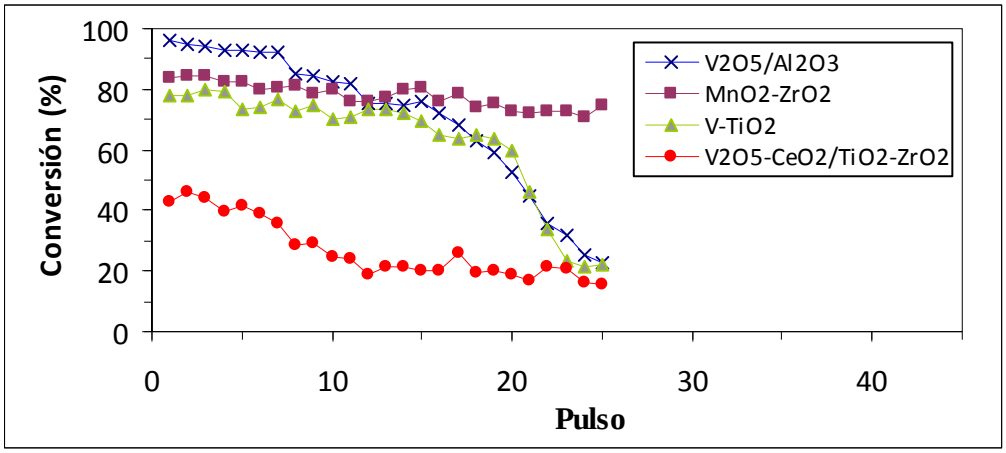


Figura 1. Conversión en cada pulso. Condiciones de operación: T=550 ºC; W_{cat}=0,5 g; pulsos de 1 ml de etilbenceno en helio (2,63%); Q_{He} portador=50ml/min.

En la Tabla 1 se muestra el coque formado tras el envío de 25 pulsos de etilbenceno. Inicialmente, mediante la adición de pulsos de CO_2, se consiguió gasificar parcialmente este coque mientras que el resto se eliminó con otra serie de pulsos de oxígeno. Se puede apreciar que el catalizador MnO_2-ZrO_2 es el que menos coque genera y, asimismo, el que más cantidad se gasifica con CO_2 lo que le hacen el más adecuado para la reacción de obtención de estireno a partir de etilbenceno.

Tabla 1. .Coque formado y gasificado (mg/ g. catalizador) a 550ºC

	Catalizador			
	VO_x/Al_2O_3	MnO_2-ZrO_2	V-TiO_2	V_2O_5-CeO_2/TiO_2-ZrO_2
Total coque formado	15,96	2,22	10,10	5,40
Coque gasificado con CO_2	0,48	0,20	0,70	0,34
Porcentage coque gasificado (%)	3,0	9,0	6,9	6,3

BIBLIOGRAFÍA

[1] F. Cavani, F. Trifiro, *Appl. Catal. A: Gen.* 133 (1995) 219.
[2] D.R. Burri, K.–M. Choi, S.–C. Han, A. Burri, S.–E. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.* 28(1) (2007) 53.
[3] S. Chen, Z. Qin, X. Xu, J. Wang, *Appl. Catal. A: Gen.* 302 (2006) 185.
[4] D.R. Burri, K.M. Choi, D.–S. Han, J.–B. Koo, S.–E. Park, *Catal. Today* 115 (2006) 242.
[5] W. Li, X. Li, J. Feng, *Catal. Lett.* 130 (2009) 575.
[6] B.M. Reddy, S.–C. Lee, D.–S. Han, S.–E. Park, *Appl. Catal. B: Environ.* 87 (2009) 230.

ACTIVACIÓN POR CO-ALIMENTACIÓN DE N-BUTANO DEL MECANISMO DE TRANSFORMACIÓN DEL METANOL EN OLEFINAS SOBRE ZEOLITA HZSM-5

D. Mier, A. Ateka, M. Gamero, A. T. Aguayo, J. Bilbao, A. G. Gayubo

Universidad del País Vasco, Departamento de Ingeniería Química, Bilbao, Apdo. 644, 48080 España
ainara_ateka@ehu.es

INTRODUCCIÓN

El proceso MTO (metanol a olefinas) mejora las prestaciones del craqueo térmico para la obtención de olefinas y en particular abre expectativas para la mejora de la selectividad a propileno. Una de las limitaciones del proceso es la formación de parafinas ligeras como subproducto, lo que aconseja su recirculación o la incorporación de una nueva unidad para su transformación en olefinas. En este trabajo se ha estudiado el efecto de co-alimentar una parafina (n-butano) con el metanol, con objeto de establecer las sinergias entre las dos reacciones al ser realizadas sobre el mismo catalizador, en un proceso integrado (proceso CMHC) [1]. Se ha comprobado que la co-alimentación de parafinas activa el mecanismo de *pool* de hidrocarburos [2], que es acorde con el bien establecido carácter autocatalítico del proceso MTO [3].

EXPERIMENTAL

El catalizador (HZ-30), se ha preparado con una zeolita HZSM-5 con relación SiO_2/Al_2O_3=30, aglomerada con bentonita (al 30 % en peso) y una carga inerte de alúmina (45 % en peso). La Tabla 1 resume las propiedades físicas y ácidas del catalizador. La estructura porosa se ha determinado mediante adsorción-desorción de N_2 (Micromeritics ASAP 2000). La acidez total y la distribución de fuerza ácida se ha determinado mediante el seguimiento de la adsorción-desorción de amoniaco por combinación de las técnicas de termogravimetría y de calorimetría diferencial de barrido, además, la relación de centros Brönsted/Lewis (Br/Lw) a 150 ºC se ha determinado analizando la intensidad de las bandas de absorción en la región 1400-1700 cm^{-1} del espectro FTIR de piridina adsorbida [4].

Tabla 1. Propiedades físicas y ácidas del catalizador.

Catalizador	S_{BET}, $m^2\ g^{-1}$	V_m, $cm^3\ g^{-1}$	V_p, $cm^3\ g^{-1}$	Acidez total, mmol $NH_3\ g^{-1}$	Fuerza ácida, kJ $(mol_{NH3})^{-1}$	Br/Lw
HZ-30	220	0.044	0.69	0.23	120	1.50

Se ha estudiado el efecto de la co-alimentación de n-butano con metanol para la obtención de olefinas C_2-C_4, mediante experimentos en un reactor de lecho fijo isotermo conectado en línea a un micro-cromatógrafo de gases (Varian 4900). Se han realizado tres series de experimentos, correspondientes al craqueo de n-butano, transformación de metanol y proceso integrado. Las condiciones de reacción han sido: Presión, 1.5 atm; temperatura, 450-550 ºC; tiempo espacial, hasta 10 (g de catalizador) h $(mol_{CH2})^{-1}$.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se ha comprobado y cuantificado la mejora de la formación de olefinas C_2-C_4 como consecuencia de la activación, por las olefinas formadas en el craqueo de n-butano, del mecanismo de "pool de hidrocarburos" de la transformación de metanol en olefinas C_2-C_4. En consecuencia, se favorece esta reacción autocatalítica, obteniéndose elevados rendimientos de olefinas (Figura 1.a), a bajos tiempos espaciales y en condiciones de elevada selectividad a olefinas (Figura 1.b).

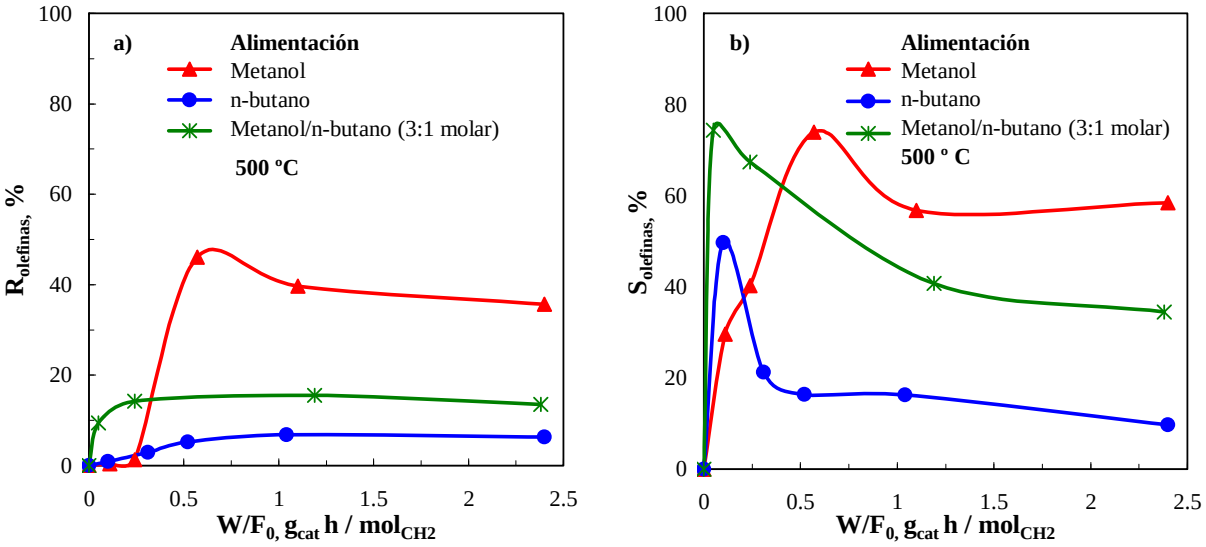


Figura 1. Comparación del efecto del tiempo espacial sobre el rendimiento de olefinas C_2-C_4 (a) y sobre la selectividad de olefinas C_2-C_4 (b) en los proceso de transformación de metanol, craqueo de n-butano y proceso integrado (relación molar MeOH/n-butano=3/1) para 500 ºC.

El catalizador HZ-30 tiene una notable capacidad de craqueo de n-butano en estas condiciones y resulta adecuado para el proceso integrado, dado que se obtiene un rendimiento de olefinas del 20% a 550 ºC y 0.5 (g catalizador) h $(mol_{CH2})^{-1}$. Por ello, los resultados son interesantes para la valorización mediante reciclado de las parafinas gaseosas formadas como subproductos en el proceso MTO de creciente implantación.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha realizado con la financiación del Ministerio de Ciencia e Innovación del Gobierno de España (Proyecto CTQ2007-66571/PPQ).

BIBLIOGRAFÍA

[1] D. Mier, A. T. Aguayo, A. G Gayubo, M. Olazar, J. Bilbao, *Chem. Eng. J.* 160 (2010) 760-769.
[2] B. P. C. Hereijgers, F. Bleken, M. H. Nilsen, S. Svelle, K. P. Lillerud, M. Bjorgen, B. M. Wechuysen, U. Olsbye, *J. Catal.* 264 (2009) 77-87.
[3] M. Kaarsholm, B. Rafii, F. Joensen, R. Cenni, J. Chaouki, G. S. Patience, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 29-38.
[4] A. G. Gayubo, A. T. Aguayo, A. Atutxa, R. Prieto, J. Bilbao, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 5042-5048.

INTENSIFICACIÓN EN LA PRODUCCIÓN DE PROPILENO A PARTIR DE 1-BUTENO CON CATALIZADORES DE DIFERENTE SELECTIVIDAD DE FORMA Y ACIDEZ

E. Epelde, J. Bilbao, M. Gamero, A. T. Aguayo, A. G. Gayubo

Departamento de Ingeniería Química, Universidad del País Vasco, Apartado 644, 48080 Bilbao, España
eva.epelde@ehu.es

INTRODUCCIÓN

La intensificación de la producción de propileno a partir de las corrientes de olefinas C_2-C_4 obtenidas en las principales fuentes de producción de olefinas (unidades de craqueo térmico con vapor, craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC) y de transformación de metanol a olefinas (MTO)) tiene un relevante interés para satisfacer la creciente demanda de propileno, la cual tiene un aumento anual del 5.7 % y se estima que alcance 105 millones de toneladas para el año 2015 [1], debido a la creciente producción de productos petroquímicos tales como el polipropileno, acrilonitrilo, etc.

La interconversión de olefinas C_2-C_4 transcurre sobre catalizadores ácidos mediante el clásico mecanismo de oligomerización-craqueo, estudiado principalmente en la literatura por su papel en la transformación de metanol en hidrocarburos sobre zeolita HZSM-5 [2]. Para intensificar la producción de propileno se han propuesto numerosos alternativas para modificar las propiedades ácidas y selectividad de forma de las zeolitas HZSM-5, incluyendo la incorporación de metales alcalinos [3] y diferentes métodos de desaluminización [4].

En este trabajo se ha estudiado el efecto de la acidez de la zeolita HZSM-5 (con zeolitas de diferente relación SiO_2/Al_2O_3) y de la selectividad de forma (utilizando también los catalizadores SAPO-18 y SAPO-34) en la transformación de 1-buteno, con el objetivo de progresar en el conocimiento de las propiedades adecuadas para conseguir el mejor compromiso de conversión-rendimiento de propileno-selectividad-estabilidad del catalizador.

EXPERIMENTAL

Se han preparado cinco catalizadores basados en tres fases activas: i) zeolitas HZSM-5 con diferente relación SiO_2/Al_2O_3 (30, 80 y 280) denominadas HZ-30, HZ-80 y HZ-280, respectivamente; ii) SAPO-18 y iii) SAPO-34. El catalizador final se obtiene mediante mezcla de cada fase activa (25 % peso) con un aglomerante (bentonita, 30 % peso) y una carga inerte (alúmina, 45% peso). Las reacciones se han realizado en un reactor de lecho fijo Microactivity conectado en línea a un micro-cromatógrafo de gases Agilent 3000, en las siguientes condiciones de operación: 500 ºC; tiempo espacial, 25.4 $(g_{catalizador}h)\,(mol_{CH2})^{-1}$ y tiempo de reacción, 5 h.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Al aumentar la relación SiO_2/Al_2O_3 disminuye la conversión de 1-buteno y aumenta el rendimiento de propileno y en menor medida el de etileno (Figura 1a), como

consecuencia de la atenuación de reacciones de transferencia de hidrógeno (catalizadas por centros ácidos fuertes) que dan lugar a los subproductos (parafinas C_2-C_4, fracción no-aromática C_{5+} y BTX) (Figura 2b).

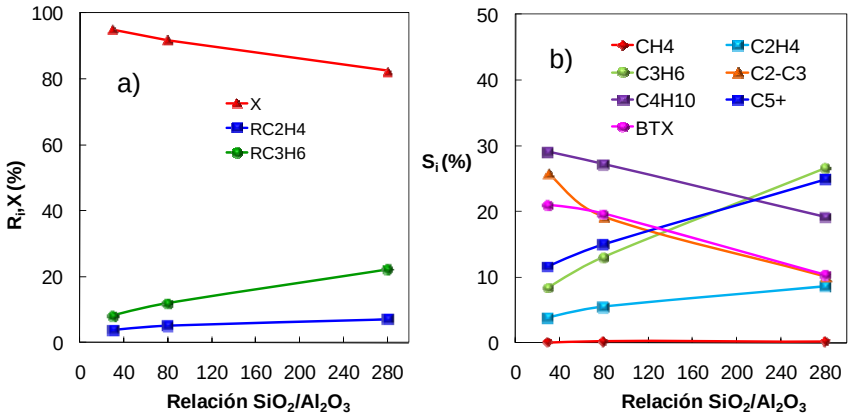


Figura 1. Efecto de la relación SiO_2/Al_2O_3 sobre la conversión de 1-buteno, rendimientos de propileno y etileno (a) y selectividad de las fracciones de productos (b) Catalizadores frescos (tiempo cero).

Tanto el catalizador HZ-280 como los SAPOs muestran una conversión inicial similar (Figura 2a). Para los catalizadores SAPO-34 y SAPO-18 la severidad de la selectividad de forma es mayor que con la zeolita HZSM-5 y como consecuencia del impedimento estérico disminuyen los rendimientos de las reacciones secundarias que dan lugar a los subproductos C_{5+} y BTX (Figura 2b). No obstante, cabe destacar la mayor velocidad de desactivación y mayor deposición de coque en los SAPOs.

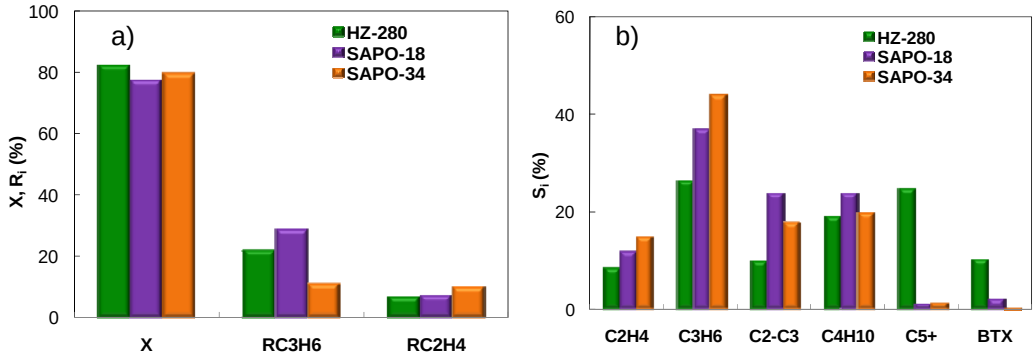


Figura 2. Resultados de conversión de 1-buteno, rendimientos de propileno y etileno (a) y selectividad de las fracciones de productos (b) para catalizadores frescos con diferente selectividad de forma. (Tiempo cero)

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación (Proyecto CTQ2010-19188/PPQ). E.E agradece al Departamento de Educación, Universidades e Investigación del Gobierno Vasco (BFI08.122) su beca predoctoral.

BIBLIOGRAFÍA

[1] T. Mokrani, M. Scurrell, *Catal. Rev.*, 51 (2009) 1-145.
[2] S.A. Tabak, F.J. Krambeck, W.E. Garwood, *AIChE J.*, 32 (1986) 1526-1531.
[3] G. Zhao, J. Teng, Z. Xie, W. Jin, W. Jang, Q. Chen, Y. Tang, *J. Catal.*, 248 (2007) 29-37.
[4] L. Jin, H. Hu, S. Zhu, B. Ma, *Catal. Today*, 149 (2010) 207-211.

EFECTO DEL AGUA EN LA SÍNTESIS DE ETBE A PARTIR DE ETANOL Y FRACCIÓN C_4 CATALIZADA CON LA RESINA ÁCIDA AMBERLYST™ 35

R. González[a], J. H. Badia[a], C. Fité[a], F. Cunill[a], K-D. Topp[b], R. Olsen[b].

[a]*Chemical Engineering Department. Faculty of Chemistry. University of Barcelona.*

C/ Martí i Franqués 1-11, 08028-Barcelona. Spain.

[b]*Rohm and Haas Europe Services APS Deutsche Zweigniederlassung*

In der Kron 4, 60489 Frankfurt. Germany.

e-mail: rafaelgonzalez@ub.edu

INTRODUCCIÓN

Se ha estudiado el efecto inhibidor de la presencia de agua sobre el catalizador Amberlyst™ 35 en la reacción de síntesis de ETBE (etil terc-butil éter) a partir de etanol y fracción C_4 en distintas condiciones de operación de interés industrial. El etanol y el agua, presente como impureza, tienen una afinidad mayor que el resto de compuestos presentes para adsorberse sobre los centros activos. Debido a su alta polaridad, son capaces de solvatar los protones de los grupos sulfónicos del catalizador, lo que disminuye su fuerza ácida y ralentiza la reacción.

EXPERIMENTAL

Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor tubular continuo diferencial isotermo de 15 cm de longitud a dos temperaturas (60 y 80ºC) y dos razones molares iniciales etanol/isobuteno (Rº = 1 y 2). Los reactantes utilizados fueron etanol seco (< 0,02% H_2O en peso) y fracción C_4 procedente del craqueo catalítico (FCC), con un 22,15% en peso de isobuteno. Se añadieron distintas cantidades de agua para estudiar su efecto sobre la cinética. El catalizador se secó previamente a 110ºC durante un mínimo de 14h para minimizar su contenido en agua. Tanto el caudal alimento como el diámetro de partícula del catalizador se ajustaron para evitar la influencia de las etapas de transferencias externa e interna de materia. La composición de las corrientes de entrada y salida del reactor se determinó mediante cromatografía de gases.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados revelan que la presencia de agua en el medio de reacción produce una inhibición importante de la actividad catalítica de la resina. Se observó que, a cada temperatura, la reducción de la velocidad (r) respecto a la obtenida en ausencia de agua (r_0) no depende de la razón molar Rº, sino únicamente de la cantidad de agua. Esta disminución relativa es más acentuada a 60ºC. Para modelizar este efecto, se han considerado distintas expresiones (*Tabla 1*), tanto empíricas (modelo 1) como basadas en la isoterma de Langmuir (modelos 2-4). El modelo 2 presenta menor suma cuadrática global y, además, proporciona un buen ajuste de los datos en ambas condiciones (*Figura 1*). Asumiendo para este modelo que K_w tiene una dependencia exponencial con el inverso de la temperatura se obtiene un valor de entalpía de adsorción de H_2O sobre la resina $\Delta H_{ads,H2O}$ = -26 kJ/mol, valor cercano al encontrado en la literatura (entre -34 y -38 kJ/mol).

Tabla 1.Comparativa de los ajustes de los modelos ensayados

Modelo	Suma cuadrados	K_w	
		T=60ºC	T=80ºC
1) $r/r_0 = \exp(-K_w \cdot a_w)$	0,036	10,90	6,90
2) $r/r_0 = 1/(1+K_w \cdot a_w)$	0,023	19,40	11,11
3) $r/r_0 = 1/(1+K_w \cdot a_w^{1/2})$	0,026	38,81	21,47
4) $r/r_0 = (1-K_w \cdot a_w^{1/\alpha})$	0,282	3,09	3,02

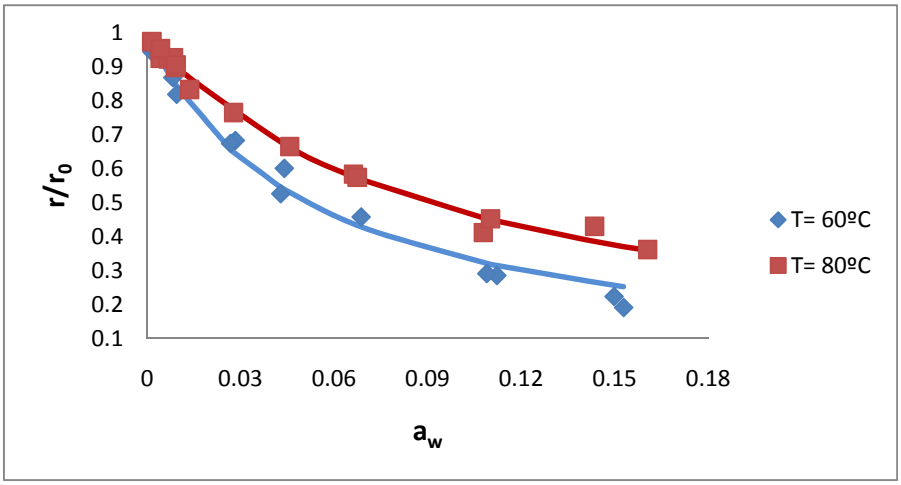


Figura 1.Evolución de r/r_0 frente a la actividad del agua (aw) y ajuste al modelo 2.

EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DE Ru EN LA SÍNTESIS FISCHER-TROPSCH.

J. M. González-Carballo[1], J. Yang[2], S. García[1], M. Ojeda[1], A. Holmen[2], J. L. G. Fierro[1], S. Rojas[1]

[1] *Energía y Química Sostenibles (EQS), Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), C/Marie Curie 2, 28049, Madrid (España)*
[2] *Department of Chemical Engineering, Norwegian University of Science and Technology (NTNU), NO-7491, Trondheim (Noruega)*
Email de contacto: srojas@icp.csic.es

INTRODUCCIÓN

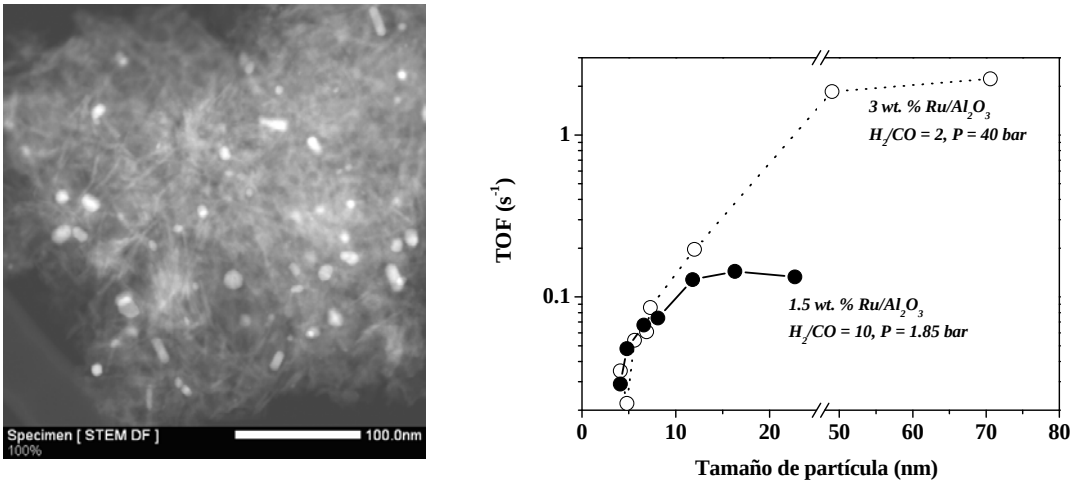
La Síntesis Fischer-Tropsch (FTS) es una interesante opción tecnológica para obtener combustibles líquidos limpios a partir de biomasa, previa gasificación [1]. Los catalizadores empleados contienen Fe y Co como fases activas. El Ru es, sin embargo, el metal más activo en la FTS. Además, es el más selectivo a hidrocarburos de cadena larga pudiendo operar en presencia de agua y otros compuestos oxigenados [2,3]. Su elevado coste hace necesario incrementar la actividad másica de estos catalizadores optimizando el tamaño de partícula [4]. Este trabajo se centra en el estudio del efecto del tamaño de Ru.

EXPERIMENTAL

Se ha preparado una serie de catalizadores de Ru (1.5 y 3 wt. % Ru/γ-Al_2O_3). Los distintos tamaños de Ru se consiguieron modificando los siguientes parámetros:pH, atmósfera y tiempo de pretratamiento. Los precursores catalíticos fueron caracterizados mediante fluorescencia de rayos X (TXRF), difracción de rayos X (XRD), quimisorción de H_2, reducción a temperatura programada (TPR-H_2), espectroscopia infrarroja (DRIFT) y microscopía electrónica (STEM). Se evaluó la actividad de dichos catalizadores a alta presión (40 bar, H_2/CO = 2) en un reactor tubular de lecho fijo. Los experimentos SSITKA ($^{12}CO \rightarrow {}^{13}CO$) fueron llevados en un reactor tubular a una presión de 1.85 bar (H_2/CO = 10).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis TXRF de las distintas muestras confirma que el contenido real de Ru es similar al nominal. En los difractogramas de rayos X únicamente se observan reflexiones de la fase cristalina RuO_2 en las muestras calcinadas en NO/Ar y aire, consecuencia del mayor tamaño de cristal en estas muestras que en el resto. Los perfiles de reducción (TPR-H_2) muestran un único pico de consumo de H_2 debido a la reducción de $Ru^{\delta+}$ a Ru^0 entre 390 y 523 K, siendo mayor la temperatura de máxima velocidad de reducción cuanto menor es el tamaño de partícula de rutenio. Los espectros IR de CO adsorbido muestran que cuanto menor es el tamaño de partícula de Ru, mayor es el número de bandas que aparecen en la región Ru-CO 2200 – 1900 cm^{-1} como consecuencia de distintos tipos de enlaces Ru-CO en los átomos situados en las esquinas y defectos de las partículas más pequeñas.



a) *b)*

Figura 1.a) Imagen STEM de la muestra 1.5 wt. % Ru/γ-Al_2O_3 tratada con H_2 a 700 ºC durante 1 h. b) Velocidad de conversión de CO (turnover frequency, TOF) en función del tamaño de partícula.

Las distintas técnicas de caracterización confirman que el tamaño de partícula de Ru obtenido es función de las condiciones de pretratamiento, siendo la calcinación en aire el más severo (mayor aglomeración de rutenio). Las imágenes de microscopía (Figura 1.a) muestran una buena dispersión de las partículas de Ru en el soporte, siendo esta dispersión menor cuanto mayor es la temperatura de reducción.

La variación del TOF con el tamaño de partícula de Ru se muestra en la Figura 1b. Se observan dos regiones con tendencias claramente diferenciadas; para tamaños de partículas menores de 10 nm, el TOF crece con el tamaño de partícula independientemente de las condiciones de reacción. Por otra parte, el TOF no depende del tamaño de partícula para partículas de más de 10 nm, estando la velocidad de reacción dominada por las condiciones de reacción

AGRADECIMIENTOS

J. M. González-Carballo agradece al *Ministerio de Educación* de España y a su programa de *Formación de Profesorado Universitario* (FPU) por el soporte financiero. Los autores también agradecen al Proyecto ENE2007-67533-C02-02/ALT del *Ministerio de Ciencia e Innovación* y al Proyecto S2009ENE-1743 de la *Comunidad de Madrid. Programa de Actividades de I+D entre Grupos de Investigación en Tecnologías.*

BIBLIOGRAFÍA

[1] K. Okabe, K. Murata, M. Nakanishi, T. Ogi, M. Nurunnabi, Y. Liu, *Catal. Let.* 128 (1) (2009) 171
[2] C. N. Hamelink, A. P. C. Faaij,H. den Uil, *Energy* 29 (2004) 1743
[3] J. Kang, S. Zhang, Q. Zhang, Y. Wang, *Ang. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 2565
[4] G. L. Bezemer, J. H. Bitter, H. P. C. E. Kuipers, H. Oosterbeek, J. E. Holewijn, X. Xu, F. Kapteijn, A. J. van Dillen, K. P. de Jong, *JACS* 128 (12) (2006) 3956

DESACTIVACION POR COQUE DE CATALIZADORES BIFUNCIONALES DE Pt-Pd EN EL HIDROPROCESADO DE LCO

A. Gutiérrez, P. Castaño, M.J. Azkoiti, J.M. Arandes, J. Bilbao

Universidad del País Vasco, Facultad de Ciencia y Tecnología, Departamento de Ingeniería Química, 48080-644, Bilbao. pedro.castano@ehu.es

Introducción

La sostenibilidad de la industria del refino del petróleo requiere del desarrollo de estrategias de intensificación de la valorización del crudo y de las corrientes de refinería de interés comercial secundario [1]. Entre estas corrientes se encuentra el LCO (Aceite de Ciclo Ligero), subproducto del craqueo catalítico de unidades FCC, y con punto de ebullición en el rango del diesel. El LCO no puede utilizarse como *blending* del diesel por su bajo índice de cetano (≈ 20) y su alto contenido de azufre y aromáticos [2]. En base a la composición del LCO, el hidroprocesado se presenta como una estrategia atractiva para su valorización. Los catalizadores utilizados comercialmente en el hidroprocesado de corrientes con alto contenido de aromáticos y azufre son de Ni-Mo y Ni-W/Al_2O_3, sin embargo su actividad es insuficiente para la hidroconversión del LCO [3]. La alternativa son los catalizadores de metales nobles sobre soportes ácidos [4], que son mas activos pero, como contrapartida, sufren una rápida desactivación por coque y azufre [5].

Se ha estudiado la desactivación de catalizadores de metales nobles (Pt-Pd) soportados, en el hidroprocesado de LCO, relacionado las propiedades del catalizador fresco con la actividad, selectividad y desactivación. Se ha analizado el coque, relacionando su naturaleza y estructura con las propiedades (acidez y estructura porosa) del catalizador

Experimental

Los catalizadores preparados tienen como función metálica Pt-Pd (0.5 y 0.5 % en peso), soportada en materiales con diferente estructura porosa y diferente acidez: Y_{12} (zeolita HY, SiO_2/Al_2O_3= 12), Y_5, (zeolita HY, SiO_2/Al_2O_3= 5), B (zeolita Hβ, SiO_2/Al_2O_3= 25), F (catalizador comercial de FCC) y A (γ-Al_2O_3 amorfa). El equipo de reacción automatizado se ha descrito anteriormente [6] y dispone de un reactor de lecho fijo isotermo de flujo descendente de 8 mm de diámetro interno y 303 mm de longitud. Las condiciones de reacción han sido: 350 ºC; 50 bar; relación molar H_2/LCO (n_{H2}), 8.9 mol_{H2} $(mol_{HC})^{-1}$; velocidad espacial (WHSV), 4 h^{-1}; time-on-stream, 300 min. Las propiedades de los catalizadores frescos y desactivados se han determinado mediante adsorción-desorción de N_2 y de NH_3, XRD, FTIR y TEM, entre otras. La naturaleza y estructura del coque depositado se han caracterizado con técnicas gravimétricas (DTG-TPO con MS), espectroscópicas (FTIR, Raman, RMN), y de extracción soxhlet y análisis por GC/MS del coque soluble.

Resultados y discusión

Tras un periodo de rápida desactivación de 5 h, el catalizador alcanza un estado pseudoestable, con una actividad remanente notable. En estas condiciones el catalizador

mas activo es el de Pt-Pd/Y_5 con una conversión del 81 %. La desactivación afecta a las etapas de hidrogenación, craqueo y desulfuración, y esta generada por la deposición de coque (con N y S). La Figura 1 muestra como el contenido de coque depositado sobre los catalizadores es proporcional a la acidez de estos catalizadores frescos. El catalizador mas activo (Pt-Pd/Y_5) es el que mas coque tiene (25 % en peso). Estos resultados ponen de manifiesto que la acidez del soporte es clave para mantener la capacidad de hidrocraqueo a pesar de que los centros ácidos son muy activos también en las reacciones de formación de coque.

La Figura 2 muestra la evolución del espectro vibracional FTIR del coque remanente en el catalizador de Pt-Pd/Y_5 con el progreso de su combustión, con una secuencia de 3 ºC min^{-1}. Las bandas de FTIR corresponden a grupos -CH_3 (2960 cm^{-1}), -CH_2 y -CH (2925 y 2854 cm^{-1}), grupos C-H de aromáticos (3050 cm^{-1}), grupos C-H junto a heteroatomos de azufre o nitrógeno (3160 cm^{-1}) y –NH (3245-3315 cm^{-1}). Estos resultados y los obtenidos con otras técnicas permiten la clasificación de diferentes tipos de coque en base a su localización en el catalizador. La técnica FTIR-TPO (Figura 2) pone de manifiesto la selectividad de la combustión de los componentes del coque, con una combustión preferente de componentes más hidrogenados, y una evolución progresiva a estructuras más aromáticas y condensadas.

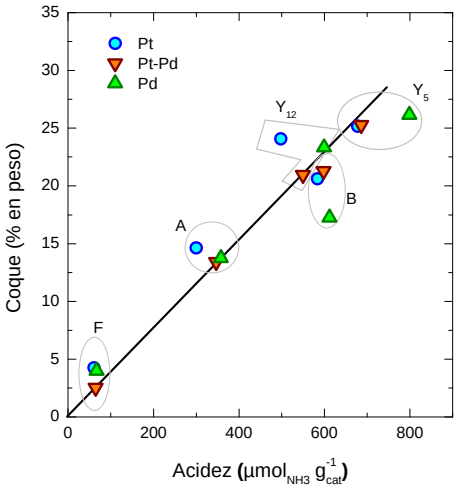


Figura 1. Efecto de la acidez del catalizador fresco sobre el contenido de coque en estado seudoestable.

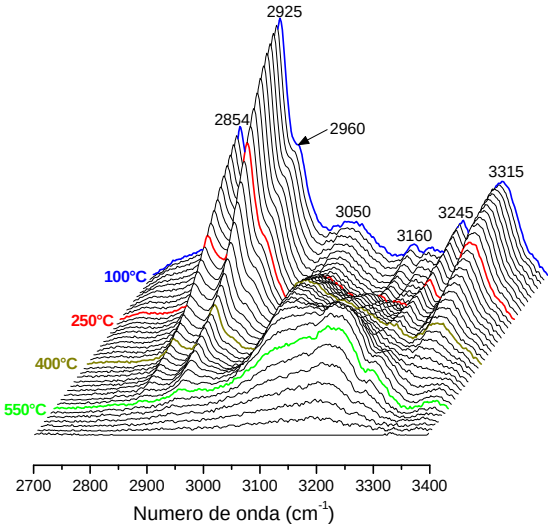


Figura 2. Espectros FTIR-TPO de evolución del coque durantes su combustión.

BIBLIOGRAFÍA

[1] M.S. Rana, V. Sámano, J. Ancheyta, J.A.I. Diaz, *Fuel* 86 (2007) 1216.
[2] A. Corma, V. González-Alfaro, A. V. Orchillés, *J. Catal.* 200 (2001) 34.
[3] L. Ding, Y. Zheng, H. Yang, R. Parviz, *Appl. Catal. A: General* 353 (2009) 17.
[4] P. Castaño, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, J.M. Arandes, J. Bilbao, *Appl. Catal. A: General* 315 (2006) 101.
[5] P. Castaño, A. Gutiérrez, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, A.T. Aguayo, J.M. Arandes, *Appl. Catal. A: General* 333 (2007) 161.
[6] P. Castaño, A.G. Gayubo, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, J.M. Arandes, *Chem. Eng. J.* 140 (2008) 287.

ELECTROOXIDACIÓN DE ALCOHOLES CON CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE NANOFIBRAS DE CARBONO

D. Sebastián, E. Lanao, I. Suelves, R. Moliner, M.J. Lázaro

Instituto de Carboquímica, CSIC. Miguel Luesma 4, 50018 – Zaragoza (Spain)
dsebastian@icb.csic.es

INTRODUCCIÓN

El transporte de energía en forma de biocombustibles líquidos como el metanol y el etanol supone una opción atractiva en términos de sostenibilidad y bajo impacto ambiental. De entre las tecnologías de conversión energética, las pilas de combustible constituyen una opción muy interesante por su alta eficiencia. Sin embargo, las reacciones de oxidación de metanol (MOR) y de etanol (EOR) presentan una lenta cinética que obliga a la utilización de metales preciosos de alto coste (Pt y Ru), generalmente soportados sobre un material de carbono. Una vía para la mejora de las prestaciones de los catalizadores es la utilización de soportes carbonosos no convencionales como, en el caso de este trabajo, las nanofibras de carbono (CNF). Su estructura en forma de filamentos de carbono ha mostrado en trabajos anteriores ser ventajosa en términos de actividad catalítica [1, 2]. Las propiedades de las nanofibras pueden ser ajustadas con una adecuada elección de las condiciones de síntesis [3]. En este trabajo se aborda el efecto de CNF con diversas propiedades sobre la actividad catalítica de nanopartículas de PtRu hacia MOR y EOR.

EXPERIMENTAL

Las nanofibras de carbono se obtuvieron mediante descomposición catalítica de metano según [3], a distintas temperaturas indicadas en ºC después de "CNF". La síntesis de catalizadores de PtRu (1:1) al 20%, soportado sobre las mismas se llevó a cabo por un procedimiento de síntesis de nanopartículas en microemulsión, formada por 16,5% de surfactante (polietilenglicol dodeciléter, Brij® 30), una disolución acuosa (agua/PEGDE = 5) de los precursores metálicos (H_2PtCl_6 y $RuCl_3$) y n-heptano como fase orgánica. El reductor ($NaBH_4$) se añadió en forma sólida.

La caracterización físico-química supuso la utilización de técnicas como fisisorción de nitrógeno y XRD, y la caracterización electroquímica se llevó a cabo en una celda convencional con un electrodo de trabajo de carbón vítreo y 0,15 mg_{PtRu}/cm^2.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 1 se muestran muy resumidamente algunas de las propiedades de las CNF utilizadas en el presente estudio. Se puede ver cómo el área superficial (87-174 m^2/g) y el grado de grafitización (43-79%) siguen tendencias opuestas según cambia la temperatura de síntesis (550-700ºC). Los análisis XRD revelaron tamaños de cristal metálico del orden de los 2 nm, con un elevado grado de aleación entre el Pt y el Ru.

Tabla 1. Relación de soportes y catalizadores

Soporte	S_{BET} soporte (m^2/g)	Grado grafit. (%)	Tamaño cristal PtRu (nm)
CNF550	174	43	1,9
CNF600	143	64	1,8
CNF650	124	79	1,7
CNF700	87	78	1,9

Como se puede observar en la figura 1, la actividad catalítica tanto en MOR como en EOR es función del soporte utilizado. En el caso del metanol, la mayor actividad la presentó la CNF650, con un alto grado de grafitización y un área de 124 m^2/g. El mejor soporte para MOR no es necesariamente el mejor para EOR, como se puede ver en la figura 1. El mejor soporte para EOR resultó ser CNF600, que aunque tiene un grado de grafitización algo menor que CNF650, tiene un área superficial ligeramente mayor.

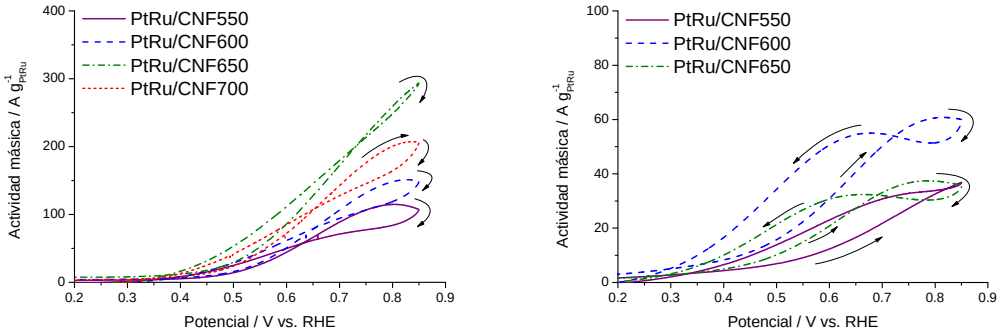


Figura 1. Voltamperometrías cíclicas en la oxidación de metanol 2M (izda) y etanol 2M (dcha) en H_2SO_4 0,5M y v = 20mV/s, a 25ºC de catalizadores de PtRu/CNF.

En resumen, para una elevada actividad de los catalizadores PtRu/CNF es necesario que el soporte presente un alto grado de grafitización pero además una adecuada textura, propiedades que pueden ajustarse en el proceso de obtención.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Ministerio de Ciencia e Innovación la concesión del proyecto de referencia MAT2008-06631-C03-01. D. Sebastián desea además agradecer al CSIC la concesión de su beca I3P (Ref. I3PPRE_06_00473).

BIBLIOGRAFÍA

[1] C.A. Bessel, K. Laubernds, N.M. Rodríguez, R.T. Baker, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 1115-1118.
[2] E.S. Steigerwalt, G.A. Deluga, D.E. Cliffel, C.M. Lukehart, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 8097-8101.
[3] M.J. Lázaro, D. Sebastián, I. Suelves, R. Moliner, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 9 (2009) 4353-4359.

La actividad catalítica de Fe apoyó de Montmorillonite catalizadores hacia el crecimiento de CNT para aplicaciones de DMFC

D. Manikandan[1*], R.V. Mangalaraja[1], Ricardo E. Avila[2]

[1]*Departamento de Ingeniería de Materiales, Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción, Concepcion, Chile*
[2]*Departamento de Materiales de Nuclear Materiales, Comisión Chilena de Energía Nuclear, Santiago, Chile*
[*]*Email address of corresponding author: dmani_cat@yahoo.co.in*

INTRODUCCION

Nanotubes de carbón arraigó en capas de smectite (montmorillonite) son especialmente atractivo para aplicaciones de reforzar polímeros y excluyen la necesidad de pasos de purificación que son obligatorios para otros materiales de apoyo después del crecimiento de CNT por técnica de CVD [1]. Esperado que el Nafion se basará en membrana compuesta agregado con CNT-Montmorillonite (Nafion - CNT-Montmorillonite) vencerá las principales desventajas de Nafion como la conductividad baja en humedad baja y/o temperatura alta (> 100° C), la pérdida de la estabilidad mecánica en temperatura alta (> 130° C) y paso alto de metanol. Así en este papel nosotros discutimos el crecimiento y la caracterización de nanotubes de carbón produjeron sobre Fe, apoyo de catalizadores de Montmorillonite en condiciones diferentes que utilizan gas de acetileno como la fuente de carbón y su Nafion se basó aplicaciones compuestas de membrana para células de combustible de DMFC.

EXPERIMENTAL

La preparación del catalizador por impregnación y procedimiento de cambio de ion fue informado en nuestras publicaciones anteriores [2,3]. Nanotubes de carbón fue crecido alimentando acetileno gas como el precursor de carbón para 1 Hora junto con nitrógeno y hidrógeno gas (N_2:H_2: C_2H_2 = 1: 1: 0,18) por horno horizontal en el que el catalizador (200 mg) fue colocado sobre el barco de cuarzo en 750° C. Antes de comenzar el crecimiento de CNT que los catalizadores fueron reducidos en la misma temperatura con puro gas de hidrógeno (60 ml/min) para 1 hora. Los experimentos diferentes fueron llevados a cabo variando temperatura de reacción, gas proporción de comida y tiempo de reacción para optimizar la mejor condición del crecimiento para obtener CNT bueno de calidad con selectividad alta para alcanzar mejor dispersión en la membrana de Nafion. El nanotubes del carbón obtenido resultó ser caracterizado por SEM, TEM, TGA y el análisis de RAMAN.

Tabla 1. La área de superficie de los catalizadores

Catalizadores	La area (m^2/g)
K10-MM	275,8
Na-MM	234,2
CUR1	254,1
CUR2	259,2
CUR3	193,0

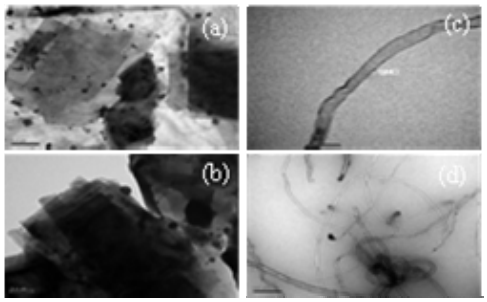
RESULTADOS Y la DISCUSION

Tabla 1 exposición que la área del metal cargó catalizadores que son más bajos que de padre Montmorillonite K10. Aún más como la carga de metal aumenta las

disminuciones de área. Es evidencia clara que la superficie de interlayer del montmorillonite K10 es cubierta por las partículas de superficie de óxido de hierro de adsorbed. Esto también es confirmado por el análisis de difracción de X rayo confirma que no hay cambio en la estructura de cristal del padre Montmorillonite durante el proceso de impregnación. El pico en 2 theta 33,1° caracteriza que el óxido de hierro depositado en la superficie de montmorillonite está en forma de hematita que hace luego reducido al nanoparticles metálico del hierro durante el proceso de reducción y la intensidad aumentos gradualmente como los aumentos de carga de metal.

En un crecimiento particular condiciona ($T_{reduccion}$ = 750° C, $T_{reaccion}$ = 750° C, $Time_{reaccion}$ = 1 Hora) el de catalizador CUR8 da el rendimiento más alto (126,1 %) que los otros catalizadores como CUR2, CUR3 y CUR7 que da 33,3 %, 59,2% y 97,56 % de rendimiento respectivamente. Esto indica que el rendimiento de nanotubes de carbón es directamente proporcional a la cantidad de hasta de carga de metal 25 wt %. TEM micrografia exposiciones en Figura 1 confirma, todos los catalizadores son muy activos hacia descomposición de acetileno y producir nanotubes de carbón con selectividad alta junto con muy poca cantidad de fibras de carbón. En ningún caso no hay formación de grafito como estructuras ni carbón amorfo que se origina en la acidez del montmorillonite como observamos más temprano [1] con isobutane como el precursor de carbón. Esta clase de más selectividad hacia CNT indica que las partículas de nano de hierro fueron los sitios exclusivos para el crecimiento de CNT. El fin abierto del nanotubes de carbón sugiere que el crecimiento de nanotubes de carbón siguió el mecanismo raíz del crecimiento que confirma en cambio que las partículas metálicas son ancladas totalmente en superficies de arcilla. La TEM micrografía de los catalizadores y CNT, es el resultado de los correspondientes catalizadores que confirman que el fenómeno del tamaño de las partículas de hierro decide el diámetro del nanotubes (Figura 1).

Figura 1. TEM micrografías de se calcinó catalizadores CUR3 (a), CUR8 (b) y CNT es crecido sobre el catalizador CUR3 (c) y CUR8 (d)



CONCLUSIONES

La selectividad alta del nanotubes de carbón comparado a que fibras de carbón o carbón amorfo en la condición optimizada es tanto apreciable. El nanotube es más pequeño de diámetro y más largo (μm) sobre la superficie de arcilla, lo que hace una dispersión muy buena en la matriz de polímero para aumentar la fuerza mecánica. La fabricación de membrana Nafion compuesta, la que mezclada con CNT/MM y su caracterización mecánica y eléctrica se encuentra en bajo progreso.

BIBLIOGRFIA

1. Martin K.S. Li, P. Gao, P. Yue, X. Hu, *Separation and Purification Technology*, 67, 238 (2009)

2. C. Milone, M. Dhanagopal, S. Santangelo, M. Lanza, S. Galvagno, G. Messina, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, (2010) 3242

3. S. Santangelo, M. Dhanagopal, G. Faggio, G. Messina, A. Pistone, M. Lanza, C. Milone, *Diamond and Related Materials*, 19, (2010) 599

UTILIZACIÓN DE DENDRÍMEROS EN LA SÍNTESIS DE CATALIZADORES DE Pt-Ru SOPORTADOS SOBRE NANOFIBRAS DE CARBONO PARA PEMFC

J. Calderón[1], M. Lázaro[2], L. Calvillo[2], M. Martínez[3], J.L. Rodríguez[1], E. Pastor[1]*

[1]Departamento de Química Física, Universidad de La Laguna, Avda. Astrofísico Fco. Sánchez s/n, 38071 La Laguna, Tenerife.
[2]Instituto de Carboquímica (CSIC), Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza.
[3]Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, c/ Marie Curie, 2. 28049 Madrid.
**epastor@ull.es*

INTRODUCCIÓN

La síntesis de catalizadores para celdas de combustible de electrolito polimérico ha acaparado gran atención en los últimos años debido a la necesidad de obtener materiales con muy buenas propiedades eléctricas y catalíticas. [1]. Existen un gran número de métodos de síntesis para sintetizar nanopartículas catalíticas, pero desde la primera síntesis de nanopartículas en la que se utilizaron dendrímeros de poli(propilenoiminas) en 1978 [2], estas moléculas han atraído la atención por la posibilidad que ofrecen de generar estructuras bien definidas, con tamaño controlado y con versatilidad química [3]. En este trabajo se han sintetizado catalizadores de Pt-Ru soportados sobre nanofibras de carbono, utilizando como agente reductor el borohidruro de sodio, en presencia de dendrímeros de generación cero, uno, dos y tres. El efecto de la generación del dendrímero utilizado durante la síntesis fue evidenciado por medio del comportamiento electroquímico obtenido al hacer la oxidación electroquímica de CO y metanol en medio ácido.

EXPERIMENTAL

Los catalizadores fueron sintetizados haciendo una adaptación al procedimiento sugerido por Kim *et al.* [4]. El dendrímero fue disuelto en agua, en presencia de agitación magnética. Posteriormente, se añadió a la disolución del dendrímero, en primer lugar, una disolución de los precursores metálicos (H_2PtCl_6 y $RuCl_3$), se protegió de la luz y se mantuvo en agitación magnética; y a continuación, una disolución del agente reductor ($NaBH_4$). Después se procedió a la adición de la cantidad calculada de soporte carbonoso (nanofibras de carbono, oxidadas durante media hora con una mezcla de H_2SO_4 y HNO_3 a temperatura ambiente) en presencia de ultrasonidos. A continuación, la mezcla de reacción fue filtrada, lavada y secada. Finalmente, los catalizadores fueron tratados a 350 ºC con el fin de descomponer los dendrímeros. Los catalizadores sintetizados fueron caracterizados físicamente por técnicas de rayos X (XRD y EDX) y microscopía (TEM), y electroquímicamente por medio de las técnicas de voltamperometría cíclica (VC) y cronoamperometría.

RESULTADOS

En la figura 1 se muestran los difractogramas de rayos-X de los catalizadores sintetizados, donde se pueden ver los picos correspondientes a las caras cristalinas de la

estructura cúbica centrada en las caras (fcc) del platino. También aparece un pico C(002), correspondiente a los planos grafíticos del soporte carbonoso. En la figura también se recoge el espectro de un catalizador comercial (Pt-Ru E-TEK) con fines comparativos.

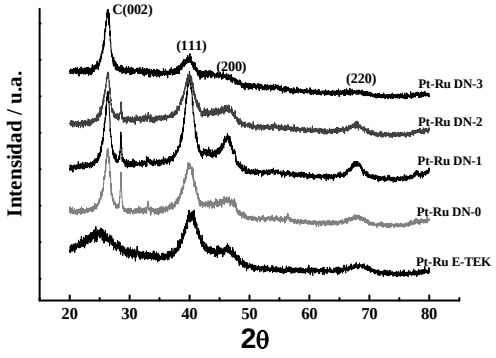


Figura 1: DRX de los catalizadores de Pt-Ru sintetizados en presencia de dendrímeros.

Al hacer la oxidación electroquímica del metanol a temperatura ambiente (figura 2), se encontró que todos los catalizadores generan densidades de corriente de oxidación mayores a las obtenidas con el catalizador comercial de E-TEK. En estos casos el área electroactiva del catalizador se determinó mediante la oxidación de una monocapa de CO adsorbido. El catalizador sintetizado en presencia del dendrímero 1 generó, entre todos los catalizadores estudiados, las mayores densidades de corriente.

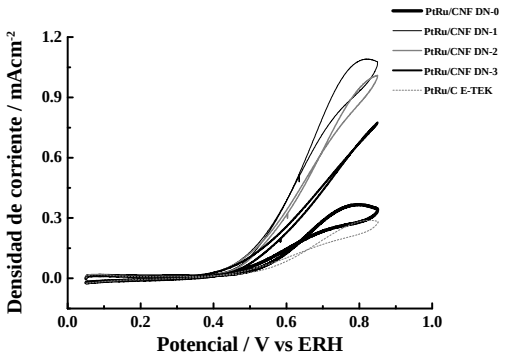


Figura 2: VC de la oxidación de metanol sobre los catalizadores de Pt-Ru sintetizados en presencia de dendrímeros. v: 20 mVs^{-1}. Electrolito soporte: 0,5 M H_2SO_4. [CH_3OH]: 2,0 M.

Estos resultados avalan su consideración como potenciales candidatos para ser empleados como ánodos en pilas de combustible de metanol directo (DMFC).

Agradecimientos: los autores agradecen al MICINN por la financiación de las investigaciones (proyectos MAT2008-06631-C03-01 y 02).

BIBLIOGRAFÍA

[1] T. Mahmood, J. O. Williams, R. Miles, B. D. McNicol, *J. Catal*, 72 (1981) 218.
[2] E. Buhleier,W.Wehner, F. Vögtle, *Synth.* 2 (1978) 155.
[3] W.J. Robert Scott, M.O. Wilson, R.M. Crooks, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 692.
[4] Y.-G. Kim, S.K. Oh, R. M. Crooks, *Chem. Mater.* 16 (2004) 167.

METANACIÓN SELECTIVA DE CO CON CATALIZADORES DE Ru DEPOSITADO SOBRE NANOFIBRAS DE CARBONO

V. Jiménez[1], P. Panagiotopoulou[2], P. Sánchez[1], J. L. Valverde[1], A. Romero[1,3]

[1] *Facultad de Ciencias Químicas / Escuela Técnica Agrícola[3], Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Castilla-La Mancha, 13071, Ciudad Real, España.*
[2] *Department of Chemical Engineering, University of Patras, GR-26504 Greece*
Vicente.jimenez@uclm.es

INTRODUCCIÓN

La reacción de metanización ha sido ampliamente utilizada en la industria como un método eficiente para la eliminación de óxidos de carbono de las corrientes alimento en las plantas de amoniaco o hidrógeno [1]. El interés por esta reacción ha crecido en los últimos años debido a los recientes avances en la tecnología de celdas de combustible y la necesidad de desarrollar procesos capaces de obtener hidrógeno a partir de materiales carbonosos (biomasa) [2, 3]. En estos sistemas, la reacción de metanización (ecuación 1.1) podría ser utilizada en una etapa de purificación final para reducir la concentración de CO a los niveles extremadamente bajos (< 50 ppm) dictados por el límite de envenenamiento de los electrodos de las celdas de combustibles [4]. Esta reacción es una buena alternativa para separar el hidrógeno y del CO a través de una membrana, ya que estas membranas son muy caras y generalmente requieren de un compresor para incrementar la presión de la mezcla [5]. Por otro lado, la reacción de metanización presenta ciertas ventajas comparado con la oxidación preferencial (PROX) de CO a CO_2 [2], ya que no requiere la adición de oxígeno (aire) en la corriente gas alimento rica en oxígeno que podría dar lugar a diversos problemas relacionados con reducción del rendimiento a hidrógeno, dilución, seguridad y restricciones en las condiciones de operación. Además, el metano producido es inerte para los electrodos de las celdas de combustible (PEM).

$$CO + 3\,H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O, \quad \Delta H^0 = -206\ KJ\cdot mol^{-1} \qquad (1.1)$$

Sin embargo, dependiendo de las condiciones de operación y catalizador empleado, la reacción (1.1) podría tener lugar en paralelo con una reacción de metanización de CO_2, que consumiría cantidades superiores de hidrógeno (ecuación (1.2)), o con la reacción inversa de water-gas shift (RWGS) (ecuación (1.3)) que transforma el CO_2 en CO.

$$CO_2 + 4\,H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2\,H_2O, \quad \Delta H^0 = -165\ KJ\cdot mol^{-1} \qquad (1.2)$$

$$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O, \quad \Delta H^0 = 41{,}1\ KJ\cdot mol^{-1} \qquad (1.3)$$

Por tanto, será necesario desarrollar catalizadores estables y selectivos a la reacción de metanización del CO y suprimir las reacciones de metanización del CO_2 y RWGS. Así, en este trabajo se ha estudiado por primera vez la utilización de diferentes tipos de CNFs (platelet, fishbone y Ribbon) como soporte catalítico para la metanización selectiva de CO.

EXPERIMENTAL

El sistema de reacción estaba constituido por un reactor tubular de lecho fijo y flujo descendente construido en cuarzo, de 40 cm de longitud y 6 mm de diámetro externo, con una sección más amplia en el medio de 1 cm de longitud y 8 mm de diámetro interno donde se colocaba el catalizador. En la parte superior se insertaba la conducción de entrada de los gases reaccionantes. El reactor se colocaba en un horno eléctrico, cuya temperatura se controla mediante un segundo termopar tipo K situado entre el reactor y las paredes del horno. El efluente gaseoso se conducía a un cromatógrafo de gases para el análisis de los gases en continuo, marca Shimadzu [6].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados del presente estudio mostraron que el rendimiento catalítico y la selectividad a los productos de reacción utilizando catalizadores de Ru soportados en diferentes tipos de CNFs, dependen en gran medida de la condiciones experimentales utilizadas (temperatura de reacción o presencia o no de vapor de agua por ejemplo). En condiciones de metanización de sólo CO, la conversión de CO alcanza el 100% a 340 ºC con todos los catalizadores estudiados, siendo la el catalizador de Ru soportado sobre CNFs tipo platelet ligeramente más activo que los basados en CNFs tipo fisbone o ribbon. En condiciones de metanización de sólo CO_2, la actividad catalítica no se vió afectada por la naturaleza de la CNFs utilizadas como soporte. En co-metanización de CO/CO_2, la hidrogenación de CO es la reacción predominante hasta que se alcanza una cierta temperatura, por encima de la cual, la conversión de CO comienza a disminuir debido a la aparición de la reacción RWGS y el hidrógeno comienza a ser consumido en la metanación de CO_2. En general, con todos los catalizadores estudiados, la reacción no deseada de RWGS se ve favorecida, mostrando una baja actividad para la reacción de hidrogenación de CO. Sin embargo, la adición de un 30% de vapor de agua en la corriente alimento favoreció la reacción de metanización de CO, produciendo la inhibición de la reacción de RWGS con todos los catalizadores empleados. Por el contrario, la hidrogenación de CO_2 no se vio afectada por la presencia de vapor. Para todas las condiciones experimentales estudiadas, se observó que la selectividad hacia CH_4 aumentó (a expensas de los hidrocarburos más altos) al hacerlo con la temperatura y con la adición de agua en la mezcla de reacción. Entre los diversos catalizadores de Ru/CNFs investigados, los mejores resultados se obtuvieron para el caso de Ru/CNFs ribbon, que mostraron una conversión máxima de CO del 53% a 300 ºC en la composición de alimentación más realista, con vapor de agua.

BIBLIOGRAFÍA

[1] P. Panagiotopoulou, D. I. Kondarides, X. E. Verykios, Appl. Cat. B: Environmental 88 (2009) 470-478)

[2] O. Görke, P. Pfeifer, L. Schubert, Catal. Today 110 (2005) 132

[3] M. B. I. Choudhury, S. Ahmed, M. S. Shalabi, T. Inui, Appl. Catal. A: General 314 (2006) 47

[4] D. L. Trimm, Z. I. Önsan, Catal. Rev. 43 (2001) 31

[5] G. Xu, X. Chen, Z. G. Zhang, Chem. Eng. J. 121 (2006) 97

[6] V. Jiménez, P. Sánchez, P. Panagiotopoulou, J. L. Valverde, A. Romero, Appl. Catal. A: General 390 (2010) 35

REDUCCIÓN DE MPV DE CROTONALDEHIDO A 2-BUTENOL SOBRE NITRATOS DE AL, GA, IN Y ZIRCONILO: INFLUENCIA DEL IÓN NITRATO

J. F. Miñambres, M. A. Aramendia, J. M. Marinas, A. Marinas, F. J. Urbano

Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba
Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie (Anexo)
14014 Córdoba. España
kaquisco@hotmail.com

INTRODUCCIÓN

En anteriores trabajos se estudiaron catalizadores de óxido de zirconio modificados con nitratos de aluminio, galio e indio en la conversión selectiva del crotonaldehido a 2-butenol a través de la reacción de reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley observándose una mayor actividad catalítica en aquellos catalizadores en los que existían evidencias de la presencia de especies nitrato residuales [1].

En el presente trabajo se analizaron varios nitratos puros de Al, Ga e In con el objeto de estudiar la actividad de los mismos en la reacción MPV y su interacción con el crotonaldehido. Se prescindió del ZrO_2 como soporte para eliminar la contribución de este al proceso MPV, ya que el ZrO_2 es un sólido cuya actividad en este proceso es conocida [2]. El nitrato de zirconilo fue incluido en esta serie de catalizadores a fin estudiar la interacción Zr-nitrato y su posible actividad en la reacción de MPV en crotonaldehido desde un punto de vista distinto al de la impregnación.

EXPERIMENTAL

La serie de catalizadores empleada en el presente trabajo está comprendida por el nitrato de zirconilo y los nitratos de aluminio, galio e indio, todos ellos calcinados a 300ºC. También están incluidos el óxido de zirconio y el óxido de zirconio modificado con nitrato de galio mediante el método de impregnación a humedad incipiente, ambos calcinados a 300ºC, empleados a modo de referencia.

Los sólidos fueron caracterizados mediante diversas técnicas: XPS, ICP-MS, espectroscopías FT-IR y FT-Raman, isotermas de adsorción (superficie BET), ATG y DRX. Todas estas técnicas nos permitieron obtener información relativa a su composición y estructura de los catalizadores.

Aunque quedó constancia de la presencia de nitratos en sólidos calcinados a 300ºC, teóricamente el nitrato se descompone alrededor de 160ºC [3]. Ante esta disyuntiva se estudió la descomposición de los nitratos mediante monitorización de la reacción de descomposición con un espectrómetro de masas acoplado a un reactor.

La interacción entre reactivos y/o productos de la reacción de MPV con el ión nitrato se analizó sometiendo los catalizadores a un flujo de crotonaldehido y 2-butenol en nitrógeno, respectivamente, monitorizando la señal Raman del ión nitrato ($1050cm^{-1}$). Por último y con objeto de obtener una valoración del tipo de centros ácidos de cada

sólido se saturaron los catalizadores con piridina y se estudió la interacción solido-Py mediante FT-Raman.

La actividad catalítica de los sólidos fue probada en la reducción de MPV de crotonaldehido en fase gaseosa a 200ºC en un flujo de nitrógeno portador de la mezcla isopropanol y crotonaldehido.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La caracterización de los sólidos nos informa de la presencia de nitratos en todos los catalizadores, salvo evidentemente el ZrO_2. El ensayo de descomposición de los nitratos revela que todos comienzan a descomponerse a 160ºC pero es entre 250-300ºC donde se produce un máximo en la señal correspondiente a NO y NO_2 que disminuye hasta recuperar la línea de base por encima de 300ºC en todos los casos (Fig.1). Los ATG-ADT realizados a los nitratos comerciales de partida confirman este hecho.

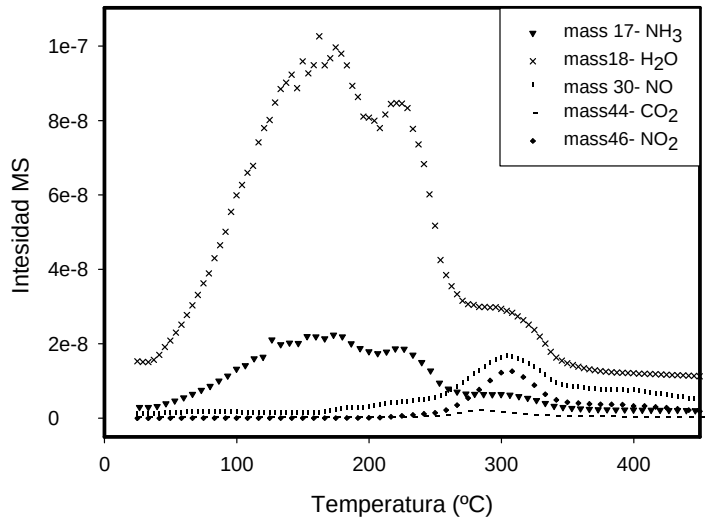


Figura 1. Reacción de descomposición del nitrato de zirconilo monitorizada mediante MS.

Por otro lado los ensayos de adsorción-desorción llevados a cabo con crotonaldehido y butenol, muestran cómo la señal del nitrato se ve afectada por el flujo de crotonaldehido evidenciando la interacción crotonaldehido-nitrato.

El comportamiento de los sólidos en reacción no fue uniforme. El nitrato de indio no presentó actividad alguna mientras que el nitrato de aluminio presentó una actividad pobre desactivándose rápidamente. Sin embargo el nitrato de galio presenta una conversión similar a la de los óxidos de zirconio de referencia: ZrO_2 y Al_2O_3. Por último, el nitrato de zirconilo presenta los mejores resultados de conversión de toda la serie. Los catalizadores sintetizados que contienen zirconio presentan selectividades mayores al 80%, sin embargo el resto de nitratos tienen selectividades inferiores.

BIBLIOGRAFÍA

[1] J.F. Miñambres, et al., J. Mol. Catal. A: Chem. (2011), doi:10.1016/j.molcata.2011.02.005
[2] Y.Zhu, S.Liu, S.Jaenicke, and G.Chuah, *Catal. Today 97 (2004) 249.*

[3] T. Biswick, W. Jones, A. Pacua, E. Serwicka, J. Podobinski, *J. Solid State Chem. 180 (2007) 1171–1179*

HIDROGENACIÓN DE 2 – TERCBUTILFENOL EN FASE GAS SOBRE CATALIZADORES DE NÍQUEL.

J. A. Díaz[1], R. Díaz[1], J. L. Valverde[1], A. Romero[2].

[1]Facultad de Ciencias Químicas, [2]Escuela Técnica Agrícola, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Castilla – la Mancha, Campus Universitario s/n, 13071 Ciudad Real.
E-mail: joseantonio.diaz@uclm.es

INTRODUCCIÓN

La hidrogenación de terc–butilfenoles, como por ejemplo 2- y 4- tercbutilfenol, produce una mezcla de isómeros *cis* y *trans* de terc–butilciclohexanoles, usados en la industria de la perfumería, siendo el isómero *cis* el más demandado [1]. La estereoselectividad juega un papel importante en esta reacción, ya que se producen ambos isómeros y la correspondiente ciclohexanona. Variables de reacción como la presión, la temperatura o el pH del medio de reacción, así como el tipo de catalizador usado, influyen tanto en la estereoselectividad como en la actividad catalítica.

Toda la investigación realizada hasta ahora sobre hidrogenación de 2 – tercbutilfenol se ha centrado en la reacción en fase líquida utilizando catalizadores de níquel, paladio y rutenio. Sin embargo, los inconvenientes asociados a trabajar en fase líquida, como las altas presiones necesarias, la necesidad de una etapa posterior de separación del catalizador del medio de reacción o la complejidad de las instalaciones [2], convierten a la reacción en fase gas en una alternativa muy prometedora. En la actualidad, los materiales carbonosos se utilizan ampliamente como soportes en catálisis heterogénea debido a sus propiedades específicas, como la resistencia a los medios ácidos/básicos, la posibilidad de controlar su porosidad y química superficial y la fácil recuperación de los metales [3].

Por todo lo comentado, se consideró interesante llevar a cabo un estudio donde se analizara la influencia de la naturaleza del soporte catalítico carbonoso en la reacción de hidrogenación de 2 – tercbutilfenol. Para ello, se prepararon catalizadores de níquel mediante impregnación a vacío utilizando como soportes catalíticos, nanofibras de carbono tipo fishbone (CNF), carbón activo (CA), grafito (G). Con fines comparativos, se utilizó también como soporte γ-alúmina (AL).

EXPERIMENTAL

Los catalizadores fueron preparados mediante impregnación a vacío con una disolución de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. La carga metálica fue aproximadamente de un 12%. La suspensión resultante se filtró, se lavó con agua desionizada y se secó durante 24 horas a 383 K. Para caracterizar los soportes y catalizadores se utilizaron las siguientes técnicas: adsorción – desorción de nitrógeno (BET), difracción de rayos X (DRX), reducción a temperatura programada (TPR) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Los ensayos catalíticos se realizaron en una unidad Microactivity en la que

inicialmente el catalizador (30 mg), se reducía a 400 ºC durante 3 horas, para posteriormente llevar a cabo la reacción a 250 ºC y presión atmosférica.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se muestran los resultados de caracterización obtenidos para los catalizadores preparados. Los análisis TPR pusieron de manifiesto que, a una temperatura de reducción de 673 K, se consigue reducir completamente las partículas de Ni de los distintos catalizadores. Esto se confirmó mediante los análisis de DRX de los catalizadores reducidos, donde aparecían los picos de difracción a 44,4º, 51,9º y 76,3º correspondientes a los planos (111), (200) y (220) de níquel metálico respectivamente Como se observa, el tamaño medio de las partículas de Ni varió significativamente en función del soporte y su porosidad

Tabla 1. Resumen de los resultados de caracterización obtenidos.

	CNF	CA	AL	G
Carga de níquel (%w/w)	12,3	10,9	11,7	11,9
Área superficial BET (m^2/g)	44,97	372,32	57,32	4,60
Volumen de poro (cm^3/g)	0,251	0,214	0,748	0,147
TPR – T_{max} (K)	595	595	590	587
TPR–H_2 (mmol/g) (exp/teo)	0,551/0,314	0,233/0,278	0,315/0,299	0,408/0,304
d_s (nm)	73,48	42,62	49,58	29,46

En la Figura 1 se muestran los resultados obtenidos en los experimentos catalíticos realizados. El orden de actividad catalítica obtenido fue CNF > AL > CA > G, lo que pone de manifiesto que los catalizadores preparados con mayor tamaño de partícula presentaron mayor actividad catalítica.

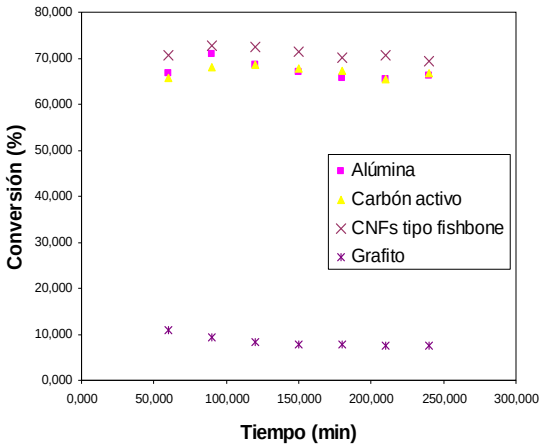


Figura 1. Conversión de 2 – tercbutilfenol vs tiempo para todos los catalizadores.

BIBLIOGRAFÍA

[1] B. Silberova, L. Červeny. R. Kinetics and Cat. Letters 67 (1999), 29.
[2] A. Kalantar, H. Backman, J. H. Carucci, T. Salmi, D. Murzin. J. Catal. 227 (2004), 60.
[3] E. Ochoa – Fernández, D. Chen, Z. Yu, B. Tøtdal, M. Rønning, A. Holmen. Catal. Today 102 – 103 (2005), 45.

TRANSFORMACIÓN DE γ-VALEROLACTONA EN ÁCIDO PENTANOICO CON CATALIZADORES Pt/Nb-Ce-O

R. Buitrago[1], L. Pastor Pérez[1], J.C. Serrano Ruiz[1], A. Sepúlveda Escribano[1], F. Rodríguez Reinoso[1], J.A. Dumesic[2]

[1]Laboratorio de Materiales Avanzados. Departamento de Química Inorgánica - Instituto Universitario de Materiales de Alicante, Universidad de Alicante. Apartado 99, 03080 Alicante
[2]Department of Chemical and Biological Engineering, University of Wisconsin, Madison, Wisconsin 53706

INTRODUCCIÓN

Como una alternativa al uso de las fuentes de combustibles tradicionales (combustibles fósiles), los bio-combustibles han ido tomando más y más fuerza durante los últimos años, y por ello se están realizando grandes esfuerzos para la optimización de los procesos de producción, especialmente de combustibles líquidos derivados de biomasa. Estos combustibles son una alternativa que está siendo bien acogida a nivel mundial, ya que no implica grandes cambios en la infraestructura de transporte, distribución y de los sistemas de combustión.

Debido al amplio rango de materiales de partida y de procesos para su tratamiento, se puede obtener una gran variedad de "moléculas plataforma" a partir de la biomasa, entre las cuales entre las cuales destacan el furfural e hidroximetil furfural (HFM), el ácido levulínico (LA) y la γ-valerolactona (GVL). Entre ellos, la GVL es una de las más interesantes, pues presenta algunas ventajas que van desde la posibilidad de ser usada directamente como aditivo a combustibles, hasta ser material de partida para la generación de combustibles y de otros productos químicos. Algunos trabajos han mostrado que la GVL se puede transformar en hidrocarburos C_9 mediante dos pasos, la ruptura del anillo para generar ácido pentenoico, y su subsecuente hidrogenación hasta ácido pentanoico (AP). Posteriormente, el ácido pentanoico condensa por cetonización a 5-nonanona, que es finalmente hidrogenada y deshidratada para generar hidrocarburos ligeros [1-2].

En este trabajo se presenta un estudio de la reacción de conversión de GVL en ácido pentanoico, mediante el uso de catalizadores de Pd soportados en óxidos de Nb y mixtos Nb-Ce, así como el efecto de la dispersión de éste sobre un carbón activado.

EXPERIMENTAL

Los óxidos masivos fueron preparados por el método de precipitación con urea, mientras que los óxidos soportados en carbón se prepararon por impregnación a humedad incipiente del soporte, usando como precursores el niobato (V) oxalato de amonio y el nitrato de cerio. El Pd se incorporó también por impregnación a humedad incipiente, partiendo de una disolución de nitrato de paladio. El estudio del comportamiento catalítico se llevó a cabo en un reactor a 325ºC y 34 bar de presión.

Para los ensayos los catalizadores, previamente reducidos durante 3 horas a 265ºC con 100 mL/min de H_2, se pusieron en contacto con una mezcla de He/H_2 y una disolución acuosa de GVL (60% en peso). Los productos obtenidos se determinaron mediante espectrometría de masas, cromatografía líquida y cromatografía gaseosa.

RESULTADOS Y DISCUSION

En la Figura 1(A) se aprecia que, en general, todos los catalizadores estudiados presentan una alta selectividad al AP, superior en todos los casos al 80%. También se puede ver el efecto beneficioso de la dispersión de los catalizadores sobre el carbón activado, que mejora en ambos casos la actividad catalítica; además, se aprecia que al adicionar cerio en el óxido masivo disminuye la conversión, en comparación con el catalizador de Nb_2O_5, posiblemente debido a la perdida de area superficial, pero cuando éste está disperso sobre el carbon activado se mejoran considerablemente los resultados, presentando una actividad incluso superior a la del óxido masivo.

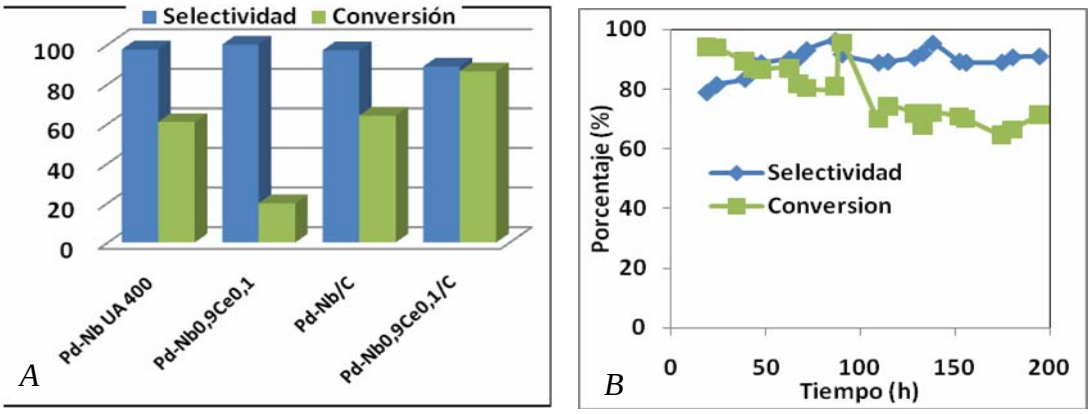


Figura 1. Selectividad a AP y conversión presentada por la serie de catalizadores de Pd-Nb y Pd-Nb-Ce. (B) Prueba de estabilidad del catalizador de Pd-Nb0.9Ce0.1/C.

La F*igura 1(B)* presenta el estudio de estabilidad y regeneración realizado con el catalizador que presentaba el mejor comportamiento (*Pd-Nb0.9Ce0.1/C*). Puede apreciarse que el catalizador es activo durante 200 horas de reacción, presentando una perdida de conversión cercana al 20% durante este periodo.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha realizado con financiación del Ministerio de Ciencia e Innovación (proyectos MAT2007-61734 FEDER y MAT2010-21147). R.B. agradece su beca predoctoral (UF2007-X9159987F) a la UA, CAM y Unión Fenosa.

BIBLIOGRAFIA

[1] J.C Serrano-Ruiz, D.J Braden, R.M West, J.A Dumesic, *Appl. Cat. B: Env.* 100 (2010)184.

[2] D. Alonso, J. Bond, J.C Serrrano-Ruiz, J. Dumesic. *Green Chemistry* 12 (2010) 992.

MODULACIÓN DE LA ESTEREOSELECTIVIDAD POR INMOVILIZACIÓN DE CATALIZADORES QUIRALES

J. M. Fraile, J. I. García, N. García, L. Gasco, C. I. Herrerías, B. López-Sánchez, J. A. Mayoral, A. C. Miñana, I. Pérez, E. Pires, M. Roldán, J. Santafé-Valero, D. Schmitz, I. Villalba

Dep. Química Orgánica, I.C.M.A. e I.U.C.H., Universidad de Zaragoza-C.S.I.C., 50009 Zaragoza
jmfraile@unizar.es

INTRODUCCIÓN

En la inmovilización de catalizadores quirales homogéneos, el soporte es considerado habitualmente como un mal necesario que introduce interacciones indeseables con el centro catalítico, y por ello la mayoría de los métodos de inmovilización tratan de colocar el catalizador lo más alejado posible del soporte, de modo que en su utilización se encuentra en condiciones lo más parecidas posible a la fase homogénea. Sin embargo, si se controla la posición y orientación del complejo respecto a la superficie del soporte, siendo ésta regular y conocida, es posible utilizarla como una parte más del catalizador, actuando como un sustituyente voluminoso y modificando notablemente la estereoselectividad del proceso.

En esta comunicación se van a presentar los resultados más relevantes obtenidos por nuestro grupo de investigación en los últimos años en la modulación de las estereoselectividades (diastereo- y enantioselectividad) de diferentes reacciones [1], utilizando catalizadores quirales inmovilizados por interacciones electrostáticas en arcillas.

EXPERIMENTAL

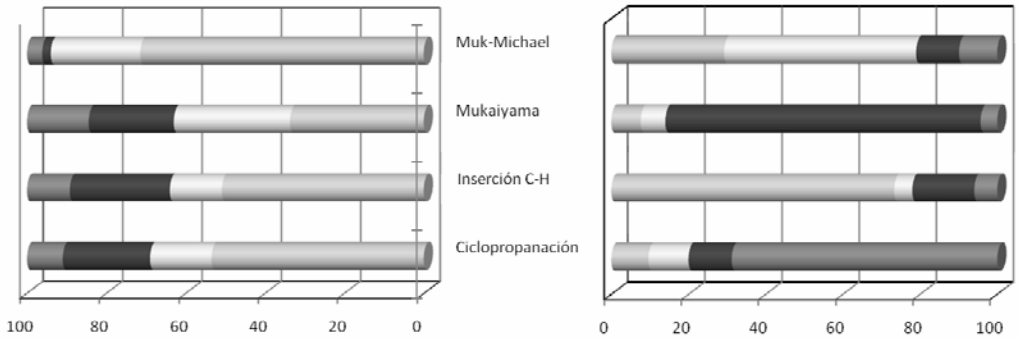
Los catalizadores inmovilizados en laponita-RD se prepararon por intercambio catiónico de complejos L-Cu$(OTf)_2$ en metanol [2]. La integridad del ligando se comprobó por IR. El contenido de cobre se analizó por ICP y el de ligando por análisis de N. Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo con L-Cu$(OTf)_2$ en fase homogénea y con L-CuLaponita en fase heterogénea en las mismas condiciones (temperatura, disolvente, cantidad de catalizador).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se resumen algunos resultados relevantes obtenidos con el ligando boxPh_2 (bisoxazolina C_2-simétrica con grupos fenilo) en cuatro reacciones distintas: ciclopropanación [2], inserción de carbenos en enlaces C-H [3], aldólica de Mukaiyama [4] y adición conjugada de Mukaiyama-Michael. Al tratarse de reacciones que transcurren por mecanismos diferentes, el efecto de la superficie es también diferente en cada caso. En algunos (ciclopropanación y Mukaiyama) se produce una inversión total de la estereoselectividad, mientras que en otras (Mukaiyama-Michael) sólo se invierte la enantioselectividad, y en otros casos (inserción) se observa un aumento de la estereoselectividad, sin ningún tipo de inversión. Sin embargo en todos los casos la modificación parece estar condicionada por la aproximación del complejo a la

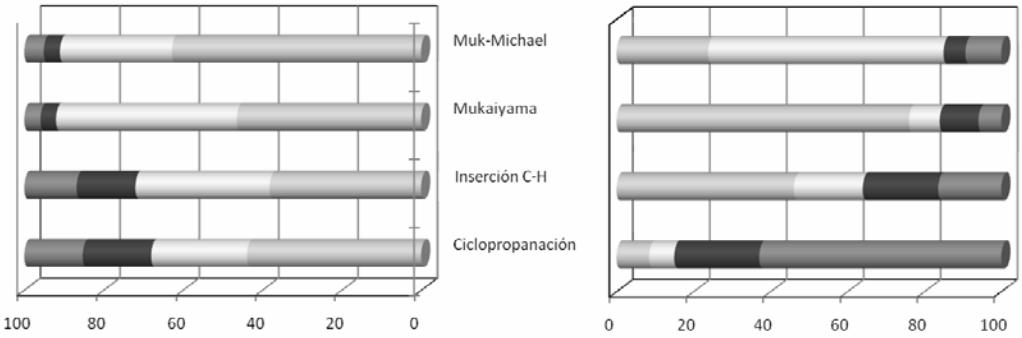
superficie, dada la fuerza del par iónico involucrado, y al bloqueo de algunos de los caminos de reacción posibles por la presencia de la superficie. Para demostrar este efecto se diseñaron ligandos C_1-simétricos, que permitieran una mayor aproximación a la superficie.

Figura 1. Cambio en la distribución de productos en diferentes reacciones, de fase homogénea (izquierda) a heterogénea (soportada), empleando complejos boxPh_2-Cu. En gris claro los dos enantiómeros del diastereómero mayoritario en disolución. En gris oscuro los enantiómeros del minoritario.



Con este tipo de ligandos (Figura 2) se obtienen en general muy bajas enantioselectividades en fase homogénea, dada la ausencia de interacciones estéricas en un buen número de aproximaciones del reactivo. Sin embargo, en todos los casos la inmovilización produce una enantioselectividad apreciable, cuyo valor depende tanto de la naturaleza del ligando como del tipo de reacción enantioselectiva, lo que se analizará en profundidad en la comunicación.

Figura 2. Cambio en la distribución de productos en diferentes reacciones, de fase homogénea (izquierda) a heterogénea (soportada), son ligandos C_1-simétricos.



AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido posible gracias a la financiación del Ministerio de Ciencia e Innovación (CTQ2008-05138 y Consolider Ingenio 2010 CSD2006-0003).

BIBLIOGRAFÍA

[1] J. M. Fraile, J. I. García, C. I. Herrerías, J. A. Mayoral, E. Pires, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 695.
[2] J. I. García, B. López-Sánchez, J. A. Mayoral, E. Pires, I. Villalba, *J. Catal.* 258 (2008) 378.
[3] J. M. Fraile, J. I. García, J. A. Mayoral, M. Roldán, *Org. Lett.* 9 (2007) 731.
[4] M. J. Fabra, J. M. Fraile, C. I. Herrerías, F. J. Lahoz, J. A. Mayoral, I. Pérez, *Chem. Commun*. (2008) 5402.

RECUBRIMIENTOS DE Pt -ZSM5 SOBRE Si MACROPOROSO CON ELEVADA RELACION S/V EN COMBUSTION DE COVs

I. Marín, D. Vega*, S. Núñez, M. Urbiztondo, R. Mallada, M.P. Pina, A. Rodríguez*, J. Santamaría

Instituto Universitario de Nanociencia de Aragón. Mariano Esquillor edif. I+D, 50018 Zaragoza, España. mapina@unizar.es
**Departament d'Enginyeria Electrónica, Universitat Politècnica de Catalunya, Jordi Girona 1-3, Mód.C4, 08034 Barcelona, España.*

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, dentro del campo de los reactores químicos, se ha demostrado que el uso de sistemas a micro-escala ofrece, entre otras, una mayor velocidad de transferencia de calor y masa, un control más preciso de las condiciones del proceso, mayor seguridad y escalado por réplica. La disponibilidad comercial de microcanales [1] de dimensiones características entre 0.1 y 1.0 mm permite llevar a cabo operaciones unitarias donde las distancias de difusión/reacción se han reducido notablemente en comparación con las tecnologías convencionales (10-100 mm). Entre los materiales más utilizados destacan los metálicos y aleacciones; sin embargo, el desarrollo de microreactores basados en Si ofrece entre otras ventajas clave como la integración de circuitos electrónicos y la posibilidad de sellado sin necesidad de adhesivos. Las actuales tecnologías de Si macroporoso utilizadas en la fabricación de cristales fotónicos permiten obtener estructuras de ultra elevada relación S/V (450000-700000 m^2/m^3) [2]. Por lo tanto, nuestro objetivo es crecer una capa de material zeolítico catalíticamente activo sobre estas microestructuras, de forma que el recubrimiento mantenga la relación superficie/volumen de la estructura inicial permitiendo un óptimo contacto gas-sólido [2-3]. Para ello ha sido necesaria una revisión de las estrategias de recubrimiento y síntesis adecuadas al aspect-ratio y naturaleza del soporte de Si macroporoso de partida. Así pues, en este trabajo se presenta la preparación de recubrimientos de Pt-ZSM5 sobre micromonolitos (MM) de Si de 200 μm de longitud y 2 μm de diámetro, y los ensayos de actividad catalítica en la reacción modelo de combustión de 200 ppmV de hexano en aire. Esta reacción ha sido elegida por tratarse de un claro ejemplo de reacción S-G catalítica controlada por limitaciones difusionales en reactores convencionales.

EXPERIMENTAL

Los recubrimientos zeolíticos tipo MFI de los MM de Si se han realizado mediante crecimiento secundario con calentamiento asistido por microondas a temperatura 180ºC (300W). Bajo estas condiciones , modificando la composición del gel y el tiempo de síntesis (20 min y 3 min) se han obtenido recubrimientos de ZSM5 de relación Si/Al 100 y 35 respectivamente con espesores en torno a 500nm (ver Figura 1). Posteriormente se lleva a cabo el proceso de calcinación standard para eliminación del agente estructurante, el intercambio iónico a temperatura ambiente con disolución de $Pt(NH_3)_4$ $(NO_3)_2$ 2.5 mM y la calcinación y reducción en flujo de H_2 a 250ºC por 3 h. Los microreactores así preparadas han sido caracterizados mediante SEM-EDX, DRX,

ICP y ensayados en la reacción de combustión de hexano a condiciones de referencia (200 ppmV en aire y 10 cm^3/min.mg)

RESULTADOS

Los resultados de actividad catalítica en combustión de hexano a condiciones de referencia obtenidos en micromonolitos con recubrimientos de Pt-ZSM5 de relación Si/Al 100 se muestran en la figura 2. Los resultados indican que la etapa final de sellado/integración del micromonolito en la cámara de reacción es de capital importancia para minimizar el bypass y garantizar una elevada eficacia de contacto G-S. Ensayos adicionales han demostrado la viabiliadad de estos microreactores para control de la calidad del ambiente interior ya que a 220ºC es posible garantizar concentraciones de hexano inferiores al TLV (50 ppmV) manteniendo GHSV inferiores a 15000 h^{-1}.

a) b)

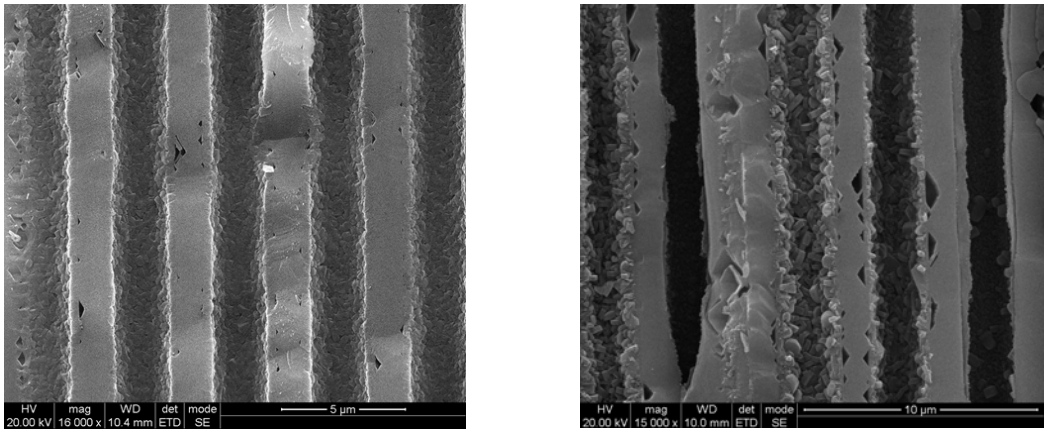


Figura 1. Capas intercrecidas de Pt-ZSM-5 sobre MM de Si.

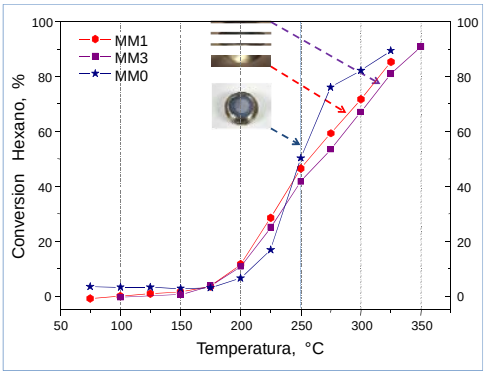


Figura 2. Curvas de light-off de n- hexano de distintos MM de Si.

BIBLIOGRAFÍA

[1] Microchemical Engineering in Practice. Editado por T.R. Dietrich., John Wiley & Sons, Inc; 2009.

[2] M. Urbiztondo, E. Valera, T. Trifonov, R. Alcubilla, S, Irusta, M.P. Pina, A. Rodríguez, J. Santamaría. *Journal of Catalysis* 250 (2007) 190.

[3] M.P. Pina, R. Mallada, M. Arruebo, M. Urbiztondo, N. Navascués, O. de la Iglesia, J. Santamaria. *Microporous and Mesoporous Materials. 2011. doi:10.1016/j.micromeso.2010.12.003*

HIDROGENACION DE NITROBENCENO Y CLORONITROBENCENO SOBRE CATALIZADORES DE Pt SOPORTADOS EN MESOESTRUCTURAS DE TiO_2 Y ZrO_2

C.H. Campos[1], P. Reyes[1*], C. Torres[1], M. Oportus[1], J.L.G. Fierro[2]

[1] *Universidad de Concepción, Facultad de Ciencias Químicas, Dpto. de Fisicoquímica, Edmundo Larenas 129 Concepción-Chile*
[2] *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP-CSIC), Grupo de Energía y Química Sostenible (EQS), c/Marie Curie s/n Cantoblanco Madrid-España*
**preyes@udec.cl*

INTRODUCCIÓN

Las aminas aromáticas han adquirido especial interés en los últimos años debido a sus múltiples usos en la industria química en general. La obtención típica de estos compuestos consiste en la reducción de un grupo nitro orgánico (R-NO_2) precursor para formar la respectiva amina. Es por esto que la catálisis heterogénea se ha trasformado en una excelente herramienta en dicha producción debido a la alta pureza y selectividad que presentan algunas fases activas en estos procesos, siendo los metales nobles los más utilizados [1]. El uso de soportes mesoestruturados potencia la capacidad del catalizador en cuanto a actividad y selectividad en este tipo de reacciones ya que el efecto confinamiento y a la naturaleza de la superficie de TiO_2 y ZrO_2, rica en grupos OH, potencian la selectividad en la reducción de los grupos NO_2.

PARTE EXPERIMENTAL

Los soportes mesoestructurados se sintetizaron usando tratamientos hidrotermanles y sol-gel tal como se ha reportado en bibliografía para TiO_2 [2] y ZrO_2 [3]. Los catalizadores se prepararon por impregnación húmeda de una solución de $H_2PtCl_6x6H_2O$ seguido de calcinación y reducción a 773K por periodo de 2h para obtener sistemas al 1% en masa de Pt. Los catalizadores se caracterizaron por TPR, XRD, S_{BET}, TEM y XPS. Se evaluó la hidrogenación catalítica en un reactor batch tipo Parr a 10 atm de P_{H2}, 0.030g de catalizador para nitrobenceno (NB) y los isómeros del cloronitrobenceno (o, m y p-NBCl) y usando etanol como solvente a concentraciones de sustrato de 0,5 mol/L. Todos los productos de reacción se analizaron en un cromatógrafo Varian 3200 usando una columna empacada Chemsorb 200.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los soportes sintetizados se obtuvieron en formas de mesoestruturas, en el caso de ZrO_2MS se obtuvieron empaquetamientos de nanotubos y en el caso de TiO_2 mezclas de nanotubos y nanofibras las que presentan una fase cristalográfica del tipo trititanatos (determinada por DRX) derivados de la síntesis hidrotermal tal como se ha reportado en bibliografía [2]. Los soportes mostraron superficies específicas superiores a 200m^2/g (ver tabla 1) y una vez sintetizado el catalizador se observó una disminución de la superficies específicas en el caso de ZrO_2MS debido al tratamiento de calcinación-reducción a alta temperatura. Este provoca sinterización de los nanotubos empaquetados pasando a formar cristales cúbicos de ZrO_2. La caracterización por XPS muestra que

ambos soportes presentan dos tipos de O: uno atribuido al óxido y el otro, a especies no estequiométricas que ayudan en la reducción de los sustratos en la reacción como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Caracterización, actividad y selectividad de catalizadores en las reacciones de hidrogenacion de NB, o, m y p-NBCl. Conversión y selectividad a 60 min. de reacción.

Catalizador	S_{BET} (m^2/g)	d_{TEM} (nm)	Pt/M* (at súp)	O (1s)	$X_{60'}$ (%)	S (AnCl) (%)	S (An) (%)
1%Pt/TiO_2MS	228	4	0.0087	529.8 (83) 531.8 (17)	93.7^a 100^b 88.2^c 99.0^d	100^b 97.1^c 98.0^d	100^a 1.1^c 0.5^d
1%Pt/ZrO_2MS	264	3	0.0062	530.0 (70) 531.8 (30)	100^a 100^b 99.5^c 99.9^d	97.9^b 97.4^c 99.0^d	100^a 2.1^b 2.6^c 1.0^d

*Determinado por XPS, [a]NB, [b]o-NBCl, [c]m-NBCl, [d]p-NBCl

Los catalizadores son activos en la reducción de los sustratos observándose diferencias entre NB y los diferentes isómeros del NBCl. El catalizador más activo es 1%Pt/ZrO_2MS. En los cloroderivados se observa un incremento de la velocidad de reacción en relación a NB, ya que el Cl confiere mayor reducibilidad por efectos electrónicos (resonante e inductivo) y estérico ya que favorece la interacción directa del grupo NO_2 con la fase activa, habiendo una menor competencia por parte del anillo aromático en la adsorción superficial. Los isómeros o y p-NBCl presentan la mayor actividad en ambos catalizadores pues las estructuras resonantes que presentan fomentan la eletrofília del grupo NO_2, haciéndolos más reactivos en la reducción catalítica con H_2. El efecto del soporte es marcado y en la tabla 1 se observa que el soporte más selectivo es TiO_2MS pues en el caso de o-NBCl no se observa deshalogenación a 60 min de reacción. La presencia de especies del tipo trititanatos potencian la selectividad disminuyendo considerablemente la concentración de Anilina (An) y dando preferentemente los productos cloroanilina (AnCl) en el catalizador soportado en TiO_2MS.

CONCLUSIONES

Las mesoestruturas de TiO_2 y ZrO_2 actúan como soportes activos en la reducción de nitrocompuestos aromáticos, encontrándose que el TiO_2MS es el más estable en la síntesis de catalizadores preparados por calcinación-reducción a 773K y que la fase trititanato confiere mayor selectividad en la reducción de los diferentes cloronitrobencenos estudiados.

AGRADECIMIENTOS
Los autores agradecen al Proyecto FONDECYT 1100259 el apoyo otorgado

BIBLIOGRAFÍA

[1] M. Hoogenraad, J.B. van der Linden, A.A. Smith, B. Hughes, A.M. Derrick, L.J. Harris, P.D. Higginson, A.J. Pettman, *Org. Pro. Res. Dev.* 8 (2004) 469
[2] L. Wanga, B. Yua, F. Zhoua, C. Wanga, W. Liu, *Mat Chem Phy.* 113 (2009) 602
[3] J.L. Blin, R. Flamant, B.L. Su, *Inter J Inorg Mat.* 3 (2001) 959.

CATALIZADORES ENANTIOSELECTIVOS AUTOSOPORTADOS RECUPERABLES BASADOS EN BISOXAZOLINAS PARA LA REACCIÓN DE HENRY

J. I. García[1], C. I. Herrerías[1,2], J. A. Mayoral[1,2], A. C. Miñana[1]

[1]*Dept. Química Orgánica, Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA), CSIC-Univ. de Zaragoza. Calle Pedro Cerbuna, 12. E-50009 Zaragoza.*

[2]*Instituto Universitario de Catálisis Homogénea, Universidad de Zaragoza, Calle Pedro Cerbuna, 12, E-50009 Zaragoza.*

aminana@unizar.es

INTRODUCCIÓN

El uso de catalizadores autosoportados es una estrategia todavía poco explorada que combina las ventajas de la catálisis homogénea y la heterogénea. Por una parte, la reacción catalítica tiene lugar en fase homogénea, lo que conduce en muchas ocasiones a mayores actividades y selectividades. Por otra parte, permite separar fácilmente el catalizador de manera heterogénea al finalizar la reacción, por simple filtración o decantación.[1] Esto evita problemas de contaminación del producto, y permite la reutilización del catalizador, mejorando la productividad global del proceso. Se han descrito algunos catalizadores autosoportados por ensamblaje de moléculas orgánicas mediante formación de enlaces de hidrógeno.[2] Otros catalizadores autosoportados se forman por ensamblaje metal-molécula orgánica dando lugar a un polímero de coordinación con estructura extendida.[3] En este último caso, la solubilidad del catalizador depende de la naturaleza del disolvente utilizado, siendo solubles en disolventes orgánicos coordinantes e insolubles en los no coordinantes, lo que permite una fácil separación, simplemente cambiando de disolvente.

En el presente trabajo se ha utilizado cobre como metal catalítico, mientras que las moléculas orgánicas que actúan de conectores son ligandos quirales ditópicos de la familia de las bis(oxazolinas). Los ligandos ditópicos basados en unidades azabis(oxazolina) se denominan ligandos DAX,[3a] mientras que los basados en bis(oxazolinas) se denominan ligandos DiBox (Figura 1).

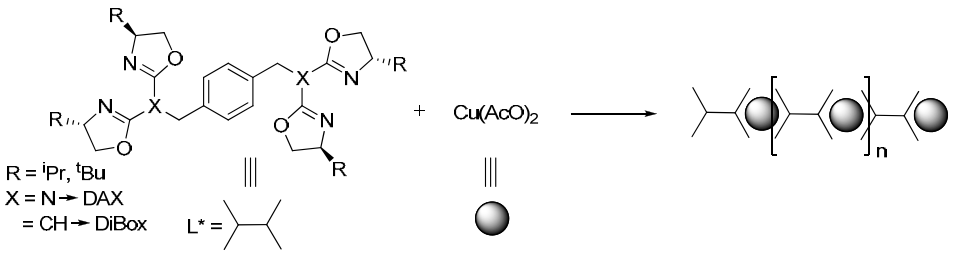


Figura 1. Preparación del polímero de coordinación.

Los polímeros de coordinación de cobre autosoportados basados en los nuevos ligandos ditópicos quirales DAX y DiBox se han probado como catalizadores en la reacción aldólica de Henry entre distintos aldehídos y nitrometano.[4]

EXPERIMENTAL

En las figuras que se presentan a continuación se muestran las rutas seguidas para la síntesis de los ligandos ditópicos (Figura 2), así como las condiciones empleadas en las reacciones catalíticas (Figura 3).

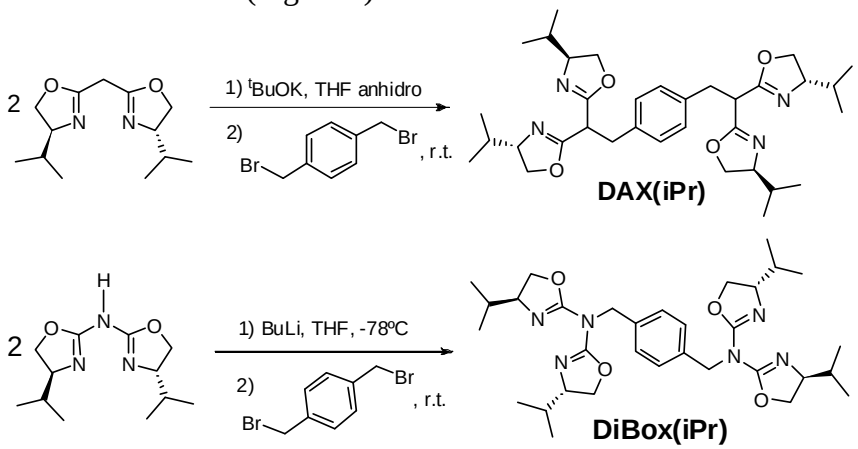


Figura 2. Esquemas sintéticos para la obtención de los ligandos ditópicos.

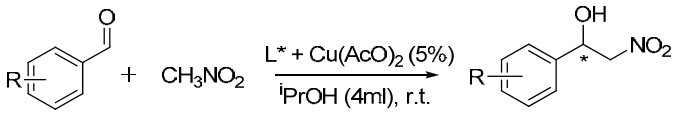


Figura 3. Reacción catalítica enantioselectiva de Henry entre varios aldehídos aromáticos y nitrometano.

RESULTADOS

Para el reactivo *o*-anisaldehído, usando el ligando ditópico DiBox, se alcanzan rendimientos del orden del 80% y enantioselectividades del orden del 70% ee. Además, el catalizador se puede reutilizar hasta en 10 ciclos de reacción, y hasta el octavo ciclo no se observa pérdida ni de actividad ni de enantioselectividad. Con el ligando ditópico DAX las actividades que se obtienen son del orden del 90% y las enantioselectividades también del orden del 90% ee. En este caso el catalizador se recupera 10 veces y no se observa pérdida alguna ni de actividad ni de enantioselectividad.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido posible gracias a la financiación del Ministerio de Ciencia e Innovación (CTQ2008-05138 y Consolider Ingenio 2010 CSD2006-0003).

BIBLIOGRAFÍA

[1] Z. Wang, G. Chen, K. Ding, *Chem. Rev.* 109 (2009) 322.
[2] J.-W. Park, J.-H. Park, C-H. Jun, *J. Org. Chem.* 73 (2008) 5598.
[3] (a) J. I. García, B. López-Sánchez, J. A. Mayoral, *Org. Lett.* 10 (2008) 4995. (b) S. W. Chen, J. H. Kim, H. Shin, S-G. Lee. *Org. Biomol. Chem.* 6 (2008) 2676.
[4] (a) K. Lang, J. Park, S. Hong, *J.Org.Chem.* 75 (2010) 6425. (b) S. K. Ginotra, V. K. Singh, *Org. Biomol. Chem.* 5,(2007) 3932. (c) D. A. Evans, D. Seidel, H. Rueping, H. Wai Lam, J. T. Shaw, C. W. Downey. *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 12692.

Hidrogenación quimioselectiva de crotonaldehido sobre Pt/ZnO. Optimización de producción de 2-butenol: Diseño factorial.

J. Hidalgo-Carrillo*, A. Marinas, J.M. Marinas, M.A. Aramendía, F.J. Urbano

Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, edificio Marie Curie, E-14014, Córdoba, España
q12hicaj@uco.es

INTRODUCCIÓN

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

En el presente trabajo, se ha realizado un estudio de la hidrogenación en fase líquida del crotonaldehido, utilizando platino soportado sobre óxido de cinc, analizando una posible interacción metal-soporte.

Es posible que las comparaciones entre los distintos tratamientos de la reacción se vean afectadas de manera sustancial por las condiciones en la que ocurren. Con frecuencia, las interpretaciones claras de los efectos para un factor de tratamiento deben tomar en cuentan los efectos de los otros factores. Para investigar más de un factor a la vez, se desarrolló una técnica experimental, denominada el diseño factorial.

Los diseños factoriales producen experimentos más eficientes, pues cada observación proporciona información sobre todos los factores, y es factible ver las respuestas de un factor en diferentes niveles de otro factor en el mismo experimento. La respuesta a cualquier factor observado en diferentes condiciones, indica si los factores actúan en las unidades experimentales de manera independiente. La interacción entre factores ocurre cuando su actuación no es independiente.

Con respecto a las condiciones de operación, son múltiples las que afectan en gran medida en la actividad y la selectividad del catalizador. En este trabajo se optimiza la temperatura, la presión inicial de hidrógeno y disolvente, consideradas a nuestro juicio las variables experimentales más importantes.

En este trabajo se ha realizado un estudio de la temperatura adecuada para el pretratamiento de reducción del sólido, así como de las tres variables de reacción para la optimización de la producción de 2-butenol con vistas a analizar las causas que originan las diferencias catalíticas entre ellos.

PARTE EXPERIMENTAL

El precursor de platino fue el ácido cloroplatínico y como método de síntesis se llevó a cabo del método de deposición-precipitación modificado.

La caracterización se realizó mediante distintas técnicas como difracción de rayos-X, espectroscopia fotoeléctrónica de rayos-X (XPS), reducción a temperatura programada (TPR), microscopia electrónica de transmisión (TEM) y composición química por ICP-MS. Las reacciones de hidrogenación se realizaron a través de un diseño factorial, teniendo en cuenta la influencia de 3 factores. En nuestro caso, es un diseño factorial con niveles $\{3^k$ x 4^k. Los factores incluidos en el diseño: temperatura con 3 niveles (20, 50 y 80 ºC), presión inicial de hidrogeno (20, 50 y 80 psi) y disolvente (0, 30, 60 y 100 % contenido en agua), así el diseño factorial se expresa como $\{3^2$ x $4^1\}$, desarrollándose 36 pruebas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el estudio previo sobre la temperatura de reducción se observó que el Pt/ZnO reducido a 175 ºC consigue mejores resultados que el reducido a 400ºC. Para ambos sistemas se estudiaron por TEM (figura 1), Difracción de rayos-X y XPS.

Para la interpretación de datos del análisis multivariable se realizó un test ANOVA. La influencia de las variables, tanto para la producción en moles de alcohol insaturado como para la conversión (Figura 2), se muestran a través un diagrama de Pareto utilizando una distribución de probabilidad normal (línea vertical en la gráfica) para los efectos normalizados. También se realizaron las superficies de respuesta para observar el avance de la reacción, tanto en términos de conversión como producción de 2-butenol en moles frente a los diferentes factores de presión hidrogeno, temperatura y disolvente.

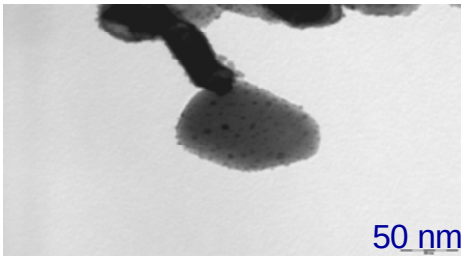


Figura 1. Microfotografía TEM Pt/ZnO-400

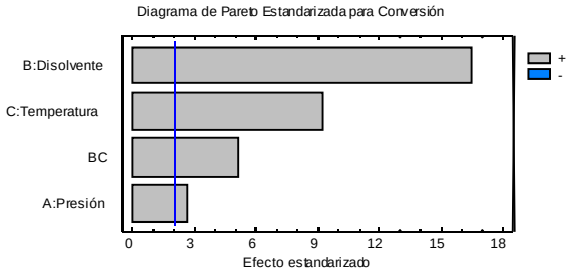


Figura 2. Diagrama de Pareto para la conversión

Tras realizar el estudio multivariable se concluye que el factor más influyente es el disolvente y como condiciones óptimas 80ºC, 80 psi de hidrógeno y 100% agua. Llegando a un 70% más de producción de 2-butenol con respecto a las pruebas iniciales.

AGRADECIMIENTOS

Los investigadores agradecen al MICINN (proyectos CTQ2008-01330 y CTQ2010-18126), a la Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía (Proyectos P07-FQM-2685, P08-FQM-3931 Y P09-FQM-4781) y Fondos FEDER.

Referencias.

[1] P.Maki-Arvela, L.P.Tiainen, A.K.Neyestanaki, R.Sjoholm, T.K.Rantakyla, E.Laine, T.Salmi, y D.Y.Murzin, *Appl. Catal. A*, 237 (2002) 181.
[2] M.Abid, V.Paul-Boncour, y R.Touroude, *Appl. Catal. A*, 297 (2006) 48.
[3]C.Milone, M.C.Trapani, y S.Galvagno, *Appl. Catal. A*, 337 (2008) 163.
[4] M.A.Aramendia, V.Borau, C.Jimenez, J.M.Marinas, F.J.Romero, and J.R.Ruiz. *J. Solid. State. Chem..*, 131 (1997) 78.

ACILACIÓN FRIEDEL-CRAFTS DEL VERATROL CON ANHIDRIDO ACÉTICO SOBRE MATERIALES Zr-SBA-15

M. D. Gracia, E. Losada, J. M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero

Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie (C-3), Carretera Nacional IV, Km 396, E-14014 Córdoba, Spain.
Email-qo1capej@uco.es

INTRODUCCIÓN

La acilación Friedel-Crafts de compuestos aromáticos presenta gran interés dada su importancia y versatilidad en la producción de cetonas aromáticas, utilizadas ampliamente como intermedios en la síntesis de productos farmacéuticos y "Fine Chemicals" [1, 2]. Así, la acilación del veratrol conduce al acetoveratrol, usado en la síntesis de la papaverina y precursor de uno de los componentes de la formulación del insecticida Verbutina [3, 4]. Las reacciones de acilación se llevan a cabo normalmente utilizando catalizadores del tipo Friedel Crafts, como por ejemplo, $AlCl_3$, $FeCl_3$, BF_3 y HF. Los catalizadores heterogéneos se presentan como una alternativa atractiva a la reacción en fase homogénea ya que evitan los problemas de corrosión, toxicidad, manejo y dificultades en la separación de los catalizadores homogéneos. En este trabajo se ha llevado a cabo el estudio de la síntesis de los materiales Zr-SBA-15 y su actividad catalítica en la acetilación del veratrol con anhídrido acético.

EXPERIMENTAL

Los materiales Zr-SBA-15 se han sintetizado usando $ZrONO_3.xH_2O$ como fuente de circonio. La nomenclatura que se ha utilizado es Zr-X donde X es la relación Si/Zr en la síntesis del gel (Si/Zr= 40, 20, 10 y 5). La caracterización de estos materiales se ha llevado a cabo mediante adsorción química de piridina (PY) y 2,6-dimetilpiridina (DMPY), DRX, TEM, DRIFTS, adsorción-desorción de N_2 y análisis TG-ATD.

Se ha estudiado la actividad catalítica de estos materiales en la reacción de acetilación del veratrol con anhídrido acético, mediante sistema de calefacción convencional utilizando un sistema de síntesis paralela múltiple, modelo Carrusel Reaction Station TM (Radleys Discovery Technologies) y mediante irradiación por microondas utilizando un microondas modelo CEM-Discover, controlado y monitorizado por un ordenador.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los materiales mesoporosos Zr-SBA-15 incrementan su acidez total, de Brönsted y de Lewis, al aumentar el contenido de Zr, obteniéndose su máximo para el material Zr-10 (Tabla 1).

Tabla 1. Propiedades ácidas medidas por valoración de PY y DMPY (μmol de molécula por g de catalizador y μmol de molécula por m^2, a 300 ºC [5]) de los materiales mesoporosos Zr-SBA-15.

Catalizador	PY (Acidez total)		DMPY (Brönsted)		PY-DMPY (Lewis)	
	(μmol g^{-1})	(μmol m^{-2})	(μmol g^{-1})	(μmol m^{-2})	(μmol g^{-1})	(μmol m^{-2})
Zr-40	82	0,09	26	0,03	56	0,06
Zr-20	128	0,15	65	0,08	63	0,07
Zr-10	146	0,19	76	0,10	70	0,09
Zr-5	66	0,11	62	0,10	4	0,01
ZrO_2	20	0,20	-	-	20	0,20

Todos los catalizadores estudiados son activos en el proceso de acetilación del veratrol, mostrando selectividades del 100% a la 3,4-dimetoxiacetofenona. Mediante calefacción convencional, los materiales Zr-SBA-15 presentan valores de conversión en el intervalo de 50-70%, para tiempos de reacción de 24 h, mientras que, por irradiación por microondas, se obtienen conversiones similares para tiempos de reacción de 1 h (Tabla 2). La actividad catalítica está íntimamente relacionada con las propiedades ácidas de los materiales Zr-SBA-15, obteniéndose un máximo para la relación Si/Zr = 10. Los catalizadores son reutilizables y regenerables mediante un tratamiento térmico a 600 ºC, en aire, durante 1 h, reestableciendo su actividad catalítica inicial.

Tabla 2. Conversión total (X_T) y selectividad a 3,4-dimetoxiacetofenona (S_P) de los materiales mesoporosos Zr-SBA-15 en la acilación en fase líquida del veratrol con anhídrido acético mediante calefacción convencional (110 ºC, 24 h) y mediante irradiación por microondas (300 W, 1 h).

Catalizador	Calefacción Convencional (110ºC, 24h)			Irradiación por Microondas (300 W, 1h)		
	Tiempo (h)	X_T (% molar)	S_P (% molar)	X_T (% molar)	S_P (% molar)	T_{max} (ºC)
Zr-40	24	56,7	100	34,5	100	150
Zr-20	24	62,5	100	57,5	100	150
Zr-10	24	67,9	100	60,9	100	149
Zr-5	24	58,8	100	41,5	100	148
ZrO_2	24	-	-	-	-	149

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación ha sido subvencionada por la Dirección General de Investigación (Proyecto CTQ2008-01330 y CTQ2010-18126) Ministerio de Ciencia e Innovación, Fondos FEDER y Junta de Andalucía (FQM-191 y P09-FQM-4781).

BIBLIOGRAFÍA

[1] G. Bond, J.A. Gardner, R.W. Mccabe, D.J. Shorrock, J. Mol. Catal. A Chem., 278 (2007) 1.
[2] M.L. Kantam, K.V.S. Ranganath, M. Sateesh, K.B.S. Kumar, B.M. Choudary, J. Mol. Catal. A Chem., 225 (2005) 15.
[3] M. Guidotti, C. Canaff, J.-M. Coustard, P. Magnoux, M. Guisnet, J. Catal., 230 (2005) 375.
[4] G.D. Yadav, H.G. Manyar, Micropor. Mesopor. Mater., 65 (2003) 85.
[5] J.M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J.M. Marinas, A.A. Romero, J.J. Calvino, M.P. Rodriguez-Luque, J. Catal., 230 (2005) 327.

ALQUILACIÓN FRIEDEL-CRAFTS DEL *p*-XILENO CON ALCOHOL BENCÍLICO SOBRE MATERIALES MICROPOROSOS Y MESOPOROSOS.

E. Losada, M. D. Gracia, J. M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero.

Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie (C-3), Carretera Nacional IV, Km 396, E-14014 Córdoba, Spain. Email-qo1capej@uco.es

INTRODUCCIÓN

La alquilación Friedel-Crafts es importante en química orgánica. Así, la bencilación, en fase líquida, de compuestos aromáticos, como los xilenos, con alcohol bencílico es de gran importancia para la producción de difenilmetano y difenilmetanos sustituidos, que son compuestos industriales utilizados como intermedios farmacéuticos en química fina. Las zeolitas son catalizadores sólidos ácidos que han recibido una gran atención debido a su fuerte acidez y a su estructura porosa y regular con una excelente estabilidad [1-2]. Por otra parte, los materiales mesoporosos del tipo MCM-41 y SBA-15 han demostrado ser de gran interés debido a su distribución del tamaño de poro estrecha y su área superficial alta y volumen de poro grande (2,0-3,0 nm). En este trabajo, se lleva a cabo un estudio comparativo de los materiales microporosos vs. mesoporosos, en base a sus propiedades texturales, estructurales y ácido superficiales, junto con su actividad catalítica en la alquilación del *p*-xileno con alcohol bencílico.

EXPERIMENTAL

La alquilación Friedel-Crafts se realizó en un reactor multipunto (Carrusel reacción StationTM, Tecnologías Radleys Discovery) a 110 ºC durante 24 h. Las muestras fueron retiradas periódicamente de la mezcla de reacción y los productos de la reacción fueron separados y analizados por cromatografía de gases (GC). La síntesis de los materiales Al- y Ga-SBA-15 (Ga-20-A y Al-20-A, con una relación Si/Ga o Si/Al de 20) ha sido descrita previamente por nuestro grupo [3]. Además, se ha estudiado un material Al-MCM-41 (Si/Al = 20) y una serie de zeolitas comerciales facilitadas por la empresa Zeolysts Internacional (ZSM-5, BEA, HY y MOR) con diferentes relaciones SiO_2/Al_2O_3.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las propiedades texturales y las propiedades ácidas de los materiales micro- y mesoporosos estudiados se resumen en la Tabla 1. Los materiales presentan una elevada área superficial y diámetro de poro típico de las zeolitas y de los mesoporosos MCM-41 y SBA-15. La actividad de los materiales fue investigada en la alquilación del *p*-xileno con alcohol bencílico (Tabla 2). Los materiales Al-20 y Al-MCM-41-20 muestran una conversión cuantitativa a las 6 horas de reacción, obteniéndose, como cabría esperar,

una selectividad del 100% al 2-bencil-1,4-dimetilbenceno. Esta actividad catalítica puede relacionarse con la mayor acidez del tipo Brönsted de estos materiales. Por otra parte, en las zeolitas investigadas se observan diferentes actividades en función de la distribución de la acidez y del tamaño y estructura de los poros. Concretamente, la zeolita H-ZSM-5 (50) muestra la menor actividad catalítica y la mayor acidez del tipo Brönsted, por lo que la primera debe justificarse por impedimentos estéricos/ difusionales en el proceso de reacción (Tablas 1 y 2).

Tabla 1. Propiedades estructurales, texturales y ácidas [valoración con piridina (PY) y 2,6-dimetilpiridina (DMPY), (µmol de molécula sonda / g de catalizador)].

Materiales	Estructura del poro	Area superficial ($m^2\ g^{-1}$)	D_{BJH} (nm)	Acidez superficial (300ºC)		
				PY	DMPY	Lewis acidity (PY-DMPY)
Ga-20-A	-	902	4,9	127	23	104
Al-20-A	-	900	6,7	171	98	73
Al-MCM-41-20	-	943	2,5	124	61	63
H-ZSM-5 (50)	3D;5.4x5.6Å	425	0,6	203	145	58
H-BEA (75)	3D;7.5x5.7Å	680	0,8	158	74	84
H-Y (60)	3D; 7.4 Å	720	0,7	49	27	22
H-MOR (5)	1D; 7.4 Å	562	0,5	61	35	26

Tabla 2. Conversión total (X_T) y selectividad al 2-bencil-1,4-dimetilbenceno (S_P) de materiales micro y mesoporosos en la alquilación en fase líquida del p-xileno con alcohol bencílico (temperatura de reacción 110 ºC).

Materiales	6 h		24 h	
	X_t (mol%)	S_P (mol%)	X_t (mol%)	S_P (mol%)
Ga-20-A	25,0	100	83,5	100
Al-20-A	98,8	100	>99,9	100
Al-MCM-41-20	94,2	100	96,7	100
H-ZSM-5 (50)	1,7	100	3,2	100
H-BEA (75)	30,3	100	39,9	100
H-Y (60)	41,4	100	55,7	100
H-MOR (5)	16,1	100	45,7	100

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación ha sido subvencionada por la Dirección General de Investigación (Proyecto CTQ2008-01330 y CTQ2010-18126) Ministerio de Ciencia e Innovación, Fondos FEDER y Junta de Andalucía (FQM-191 y P09-FQM-4781).

BIBLIOGRAFÍA

[1] A. Bhan, E. Inglesia, Acc. Chem. Res., 41 (2008) 559.
[2] Ch. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson, in: Atlas of Zeolite Structure Types, sixth ed., Elsevier, 2007. ‹www.iza-online.org›.
[3] Gracia, M. J., Losada, E., Luque, R., Campelo, J. M., Luna, D., Marinas, J. M., Romero, A.A., Appl. Catal. A, 349 (2008) 148.

HIDROGENACION DE NITROCOMPUESTOS SOBRE CATALIZADORES DE Au/TiO_2.

C. Torres, C. Campos, M. Oportus, P. Reyes

[1]*Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Edmundo Larenas 129, Concepción-Chile*
e-mail: cectorres@udec.cl; preyes@udec.cl

INTRODUCCION

La obtención de productos preparados mediante química fina requiere de métodos de producción altamente específicos y selectivos además de procesos limpios, estas características son primordiales para la obtención de fármacos. Procesos de interés reciente en este campo han sido la producción catalítica de aminas aromáticas a partir de nitrocompuestos aromáticos [1]. Recientemente se ha propuesto utilizar Au[2, 3] como fase activa del catalizador en fase heterogénea; dicho metal presenta un menor poder hidrogenante respecto de otros metales como Pt, Rh o Pd, pero presenta ventajas en la selectividad. Se sintetizaron catalizadores de Au soportados en TiO_2 con una carga metálica del 1% en masa usando diferentes rutas de deposición de la fase activa, con el fin de obtener sistemas con rangos de tamaños de partículas inferiores a 15 nm, donde el Au es capaz de quimisorber el H_2.

EXPERIMENTAL

Los catalizadores se prepararon mediante tres métodos; impregnación húmeda de un precursor metálico ($HAuCl_4$ x $3H_2O$) que luego se calcina y reduce, el método coloidal a temperatura-atmosfera reductora y coloides por alta presión de H_2 [4]. En todos los casos se uso como soporte TiO_2 (AlfaAesar 99.9% anatasa). La carga metálica para todos los sistemas fue del 1% en metal. Los catalizadores fueron caracterizados mediante TPR-TPO, XRD y TEM. Los ensayos de actividad catalítica en la hidrogenación de nitrobenceno se realizaron en un reactor batch de acero inoxidable a 25ºC usando 0.10 $molL^{-1}$ de substrato en etanol, 300 mg de catalizador y distintas presiones en el intervalo de 20-60 bar de hidrógeno para el caso de nitrobenceno (NB). Bajo las mismas condiciones y la presión de hidrógeno óptima se estudió la hidrogenación del cloronitrobenceno (diferentes isómeros NBCl) con los mejores catalizadores. El análisis de los productos de reacción fue realizado en un cromatógrafo de gas Varian 3400 usando una columna empacada Carbowax 200.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los sistemas catalíticos estudiados fueron respectivamente caracterizados mediante TPR-TPO, se encontró que a la temperatura de calcinación de los catalizadores tradicionales se elimina todo el remanente de precursor metálico y que la temperatura de reducción es la óptima para obtener el Au metálico cuando se trabaja en

síntesis por calcinación-reducción. Mediante XRD se observó que la fase anatasa es predominante, la cual permanece inalterada luego del depósito de las partículas metálicas de Au, también se observaron las difracciones características del metal a bajos ángulos de difracción; de las cuales el pico más significativo se ve solapado por uno de TiO_2. Los tamaños de partícula metálica determinados por TEM, la dispersión metálica y niveles de conversión a diversas presiones se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Tamaño de cristal metálico, dispersión y conversión de nitrobenceno a 25°C..

Catalizador	d_{TEM} (nm)	D (%)	X_{20bar}	X_{40bar}	X_{60bar}
1% Au/TiO_2-T(200)	9.8	11	37	63	74
1% Au/TiO_2-T(500)	11.2	10	50	39	71
1% Au/TiO_2-C-T	7.4	15	60	95	100
1% Au/TiO_2-C-H_2	44	2.5	41	95	99

* Conversión a 240 min de reacción

El estudio del efecto de la presión de hidrogeno se realizó con la molécula modelo, nitrobenceno (NB) para todos los sistemas en estudios. Todas las reacciones se estudiaron hasta las cuatro horas de reacción. Se determinó que la presión óptima de trabajo es de 40 bar pues a presiones menores la reacción es más lenta por competencia en la adsorción del H_2 y sustrato. A presiones mayores la conversión no es significativamente afectada. En la hidrogenación de NB no fueron detectados intermediarios de reacción. De los cuatro sistemas estudiados, los mejores resultados se obtuvieron con los catalizadores sintetizados por métodos coloidales (temperatura y presión de hidrógeno) y con estos catalizadores se realizó la hidrogenación de los NBCl bajo las mismas condiciones de reacción con la presión óptima. Las reacciones de los NBCl se midieron hasta las cinco horas de reacción y con respecto a la actividad catalítica, se presentó un leve tiempo de inducción atribuido a la competencia de adsorción entre el hidrogeno y el substrato de interés y no se observó deshalogenación ni intermediarios de reacción.

CONCLUSIONES

Todos los sistemas en estudio fueron activos en la hidrogenación del grupo $-NO_2$, siendo los más activos los catalizadores preparados por métodos coloidales los cuales no presentaron deshalogenación en la hidrogenación de los NBCl.

AGRADECIMIENTOS

Los autores el apoyo al proyecto FONDECYT 1100259.

BIBLIOGRAFÍA

[1] J. Mao, X. Yan, H. Gu, L. Jiang, *Chin J Catal*. 30 (2009) 182-184.
[2] A. Corma, P. Serna, *Science* 313 (2006) 332-334.
[3] J. Zhou, J. Ralston, R. Sedev, D.A. Beattie, *J. Colloid Interface Sci.* 331 (2009) 251-262.
[4] P.Reyes, C. H. Campos, M. Oportus, C. Torres, C. Urbina, J. L. G. Fierro, *XXVIII Jornadas Chilenas de Química* (2009).

CATALIZADOR RhDUPHOS INMOVILIZADO EN NANOTUBOS DE CARBONO

C.C. Gheorghiu[1], **M.C. Roman-Martínez**[1], **C. Salinas-Martínez de Lecea**[1]

[1] *Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Ap.99, 03080, Alicante, España*
Email de contacto: cc.gheorghiu@ua.es

INTRODUCCIÓN

La catálisis asimétrica es una metodología muy eficaz para la preparación de enantiómeros puros, de gran interés en la industria de la denominada química fina (farmacéutica, cosmética, etc.). En este campo se ha encontrado muy interesante la heterogeneización (o inmovilización en soportes sólidos) de catalizadores homogéneos quirales, con el objetivo de combinar las elevadas actividad y selectividad de los catalizadores homogéneos, con la facilidad de separación y reciclaje de los catalizadores heterogéneos. [1,2] Los catalizadores así preparados se denominan **catalizadores híbridos**.

El presente trabajo trata sobre la inmovilización del complejo quiral tetrafluoroborato de 1,2-bis[(2R,5R)-2,5 dimetilfosfolano]benceno(ciclooctadieno)rodio(I), abreviado RhDuphos, empleando nanotubos de carbono como soporte. El modelo de anclaje propuesto (Figura 1) se basa en interacciones electrostáticas entre el complejo catiónico y los grupos superficiales creados en el soporte.

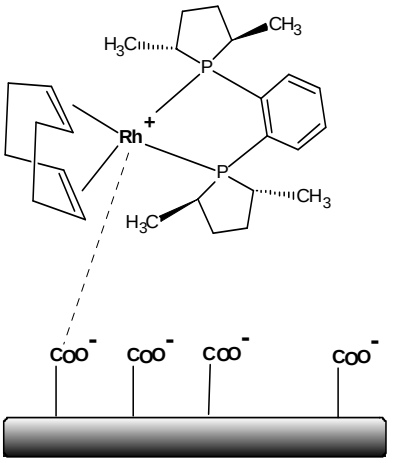


Figura 1. Modelo de anclaje del complejo RhDuphos en el soporte.

EXPERIMENTAL

El complejo RhDuphos empleado es comercial (Sigma-Aldrich); así como los nanotubos de carbono, de pared múltiple (Chengdu Organic Chemicals Co.). Estos se han tratado con una disolución saturada de persulfato amónico en ácido sulfúrico 1M (agitación, T_{amb}, 24 horas), para crear grupos tipo carboxilo en su superficie. El soporte así preparado se denomina CDS.

La preparación del catalizador híbrido se ha llevado a cabo en un sistema "Schlenk", por impregnación del soporte con una disolución del complejo RhDuphos (0.165 mmol/$g_{soporte}$) en metanol anhidro (atm. inerte, 328 K, 15 horas). A continuación se filtra y se lava en atmósfera de argon, se deja secar en flujo de argon y se almacena.

El catalizador híbrido obtenido se ha probado en la hidrogenación del 2-acetamidoacrilato de metilo. Las pruebas catalíticas se han llevado a cabo en metanol anhidro (23 ºC, 5.5 bar H_2, substrato/catalizador (ratio molar)=420:1). Para estudiar la reutilización del catalizador, éste se separa del medio de reacción por decantación de la

disolución (evitando su exposición al aire). Posteriormente, se añaden sustrato y disolvente frescos, y se empieza un nuevo ciclo catalítico en las mismas condiciones. El análisis de los productos se ha realizado mediante cromatografía de gases, con una columna quiral CP-1.

Para la caracterización de soportes y catalizadores se han empleado las siguientes técnicas: adsorción física de gases, desorción térmica programada, termogravimetría, espectroscopía de emisión por plasma de acoplamiento inductivo, microscopía electrónica de barrido y de transmisión.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos han mostrado que el catalizador híbrido es notablemente menos activo que el complejo en fase homogénea, aunque mantiene la elevada enantioselectividad hacia el mismo isómero (R). En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos, deteniendo la reacción a dos tiempos distintos.

Tabla 1. Actividad catalítica del catalizador CDS-RhDuphos.

Muestra	Prueba	Tiempo (h)	Conversión (%)	TOF (s^{-1})	ee R (%)
RhDuphos	1	1	100	0.07	100
CDS-RhDuphos	1	2	0	0	0
	2	10	45	0.006	100

Cuando el catalizador CDS-RhDuphos se reutiliza se observa una pérdida importante de actividad, aunque se mantiene la selectividad (100%), (Tabla 2).

Tabla 2. Actividad catalítica del catalizador CDS-RhDuphos, en el segundo ciclo.

	Prueba	Tiempo (h)	Conversión (%)	TOF (s^{-1})	ee R (%)
CDS-RhDuphos	1´	2	3	0.002	100
	2´	10	4	0.0004	100

El estudio del catalizador usado revela que el lixiviado de Rh es de aprox. 20 % y se ha comprobado que la disolución donde se encuentra el metal lixiviado no presenta actividad. Además, mediante el análisis TEM, se ha descartado la reducción del complejo de rodio durante la reacción. Así pues, la pérdida notable de actividad debe estar relacionada con la modificación de los ligandos fosfina.

Por lo tanto, se ha logrado la heterogeneización del complejo quiral, pero éste pierde actividad respecto de su estado homogéneo. Asimismo, las condiciones empleadas para la reutilización llevan a una desactivación del catalizador.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la ayuda financiera al MICINN, proyecto MAT2009-07150, a la GV, al proyecto Prometeo 2009/047 y al MEC por la beca FPU de C.G.

BIBLIOGRAFÍA

[1] M. Heitbaum, F. Glorius, I.Escher; *Asymmetric heterogeneous catalysis*, Angewandte Chemie – International Edition 45, 4732-4762 (2006).
[2] D.E. de Vos, I.F.J. Vankelecom, P.A. Jacobs (editors), *Chiral Catalyst Inmovilization and Recycling*, Wiley-VCH (2000).

ESTUDIO CINÉTICO DE LA OLIGOMERIZACIÓN DE ISOAMILENOS EN FASE LÍQUIDA CATALIZADA POR UNA RESINA MACRORETICULAR SULFONADA

M. Granollers[1], J.F. Izquierdo[1], C. Fité[1], E. Ramírez[1], F. Cunill[1]

[1] *Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Química. Universidad de Barcelona. C/ Martí i Franqués 1-11, 08028-Barcelona*
e-mail: m_granollers@ub.edu

INTRODUCCIÓN

La oligomerización de olefinas es un proceso flexible que permite a las refinerías obtener productos adecuados tanto para gasolinas como para diesel. En este trabajo se ha realizado el estudio cinético de la dimerización y la trimerización de los isoamilenos (I) en fase líquida utilizando la resina macroreticular sulfonada Amberlyst 15 como catalizador y n-hexano (H) como disolvente. En las condiciones de trabajo (50-110 ºC y 1,5 MPa), se obtienen dímeros (D), trímeros (T) y productos de craqueo y copolimerización comprendidos entre C_6-C_9 y C_{11}-C_{14}. Los modelos cinéticos propuestos se han deducido a partir de mecanismos heterogéneos de tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) y Rideal-Eley (RE) donde solo controla la etapa química y los trímeros pueden provenir de tres moléculas de I (3I) o vía D más I (D+I). Las ecuaciones generales empleadas en el ajuste se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Modelos cinéticos generales empleados en el ajuste de las velocidades experimentales [mol j·kg$_{CAT}^{-1}$·h^{-1}].

	DIMERIZACIÓN	TRIMERIZACIÓN	
Tipo I	$r_D = \frac{k_1' c_I^2}{(c_I + B c_D + C c_T + D c_H)^n}$	3I	$r_T = \frac{k_2' c_I^3}{(c_I + B c_D + C c_T + D c_H)^n}$
		D+I	$r_T = \frac{k_2' c_I c_D}{(c_I + B c_D + C c_T + D c_H)^n}$
Tipo II	$r_D = \frac{k_1 c_I^2}{(1 + K_{a,I} c_I + K_{a,D} c_D + K_{a,T} c_T + K_{a,H} c_H)^n}$	3I	$r_T = \frac{k_2 c_I^3}{(1 + K_{a,I} c_I + K_{a,D} c_D + K_{a,T} c_T + K_{a,H} c_H)^n}$
		D+I	$r_T = \frac{k_2 c_I c_D}{(1 + K_{a,I} c_I + K_{a,D} c_D + K_{a,T} c_T + K_{a,H} c_H)^n}$

Considerando todas las combinaciones posibles entre los términos presentes en el denominador y considerando n = 1, 2 o 3, se han ajustado 90 modelos diferentes para dimerización y 336 para trimerización.

EXPERIMENTAL

El dispositivo consiste en un reactor continuo tipo tanque agitado de 120 mL dotado de una manta eléctrica. Se empleó una mezcla de isoamilenos (2-metil-1-buteno y 2-metil-2-buteno con un 4% en masa del primero) como reactantes. La resina ácida fue secada

previamente durante 3 horas a 110 ºC a presión atmosférica y durante 5 horas a 100 ºC a vacío para extraer el agua hasta un contenido inferior al 0,5% en masa. Para evitar la influencia de la transferencia de materia interna y externa se emplearon 2 g de resina secada de diámetros de partícula 0,56-0,63 mm dentro de una cesta catalítica tipo Robinson-Mahoney y una agitación de 500 rpm. La bomba volumétrica alimentaba los reactantes a razón de 2 mL·min^{-1}. Las fracciones másicas de I respecto al H empleadas estaban comprendidas entre 0,25-1. El análisis online de la composición de salida se realizaba cada 30 minutos mediante cromatografía de gases y los experimentos se finalizaron una vez alcanzado el estado estacionario, fijado tras la obtención de más de 5 análisis consecutivos con una variación inferior al 1% en los porcentajes másicos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las ecuaciones cinéticas se emplearon concentraciones en lugar de actividades debido a que los coeficientes de actividad para todos los compuestos eran prácticamente iguales a 1.

Los criterios para discriminar modelos cinéticos y considerar la validez de los mismos fueron:

1. Consistencia termodinámica: Las constantes o pseudo-constantes cinéticas aumentan con la temperatura mientras que las de adsorción disminuyen. En el caso de los modelos de Tipo I, los parámetros B, C y D, al tratarse de cocientes de constantes de adsorción, pueden tanto aumentar como disminuir con la temperatura.
2. Aleatoriedad de los residuos del modelo.
3. Energías de activación del mismo orden de magnitud que los valores existentes en la literatura.
4. Igualdad de términos relativos a la adsorción de las especies tanto para los modelos de trimerización como de dimerización.
5. Del conjunto de modelos seleccionados se toma como mejor el que presente menor suma cuadrática de los residuos y posteriormente el de menor número de parámetros implicados.

Una vez realizado el ajuste de todos los modelos y considerado los distintos criterios de discriminación, se seleccionaron los siguientes modelos:

$$r_D = \frac{k_1^{'} c_I^2}{\left(c_D + B c_D + D c_H\right)} \quad r_T = \frac{k_2^{'} c_I c_D}{\left(c_D + B c_D + D c_H\right)^3} \quad \begin{matrix} k_1^{'} = k_1 K_{a,I}^{-1} & B = K_{a,D} K_{a,I}^{-1} \\ k_2^{'} = k_2 K_{a,I}^{-3} & D = K_{a,H} K_{a,I}^{-1} \end{matrix}$$

Según estos modelos, los trímeros provienen vía dímero con una energía de activación de 89 kJ·mol^{-1}. En la dimerización y trimerización participan respectivamente uno y tres centros activos o clústers de grupos sulfónicos. Para la dimerización se ha obtenido una energía de activación de 37 kJ·mol^{-1}, que es consistente con los valores disponibles en la bibliografía [1, 2] para sistemas similares (entre 35-55 kJ·mol^{-1}).

BIBLIOGRAFÍA

[1] N.F. Shah, M.M. Sharma, *React. Funct. Polym.* 19 (1993) 181-190.
[2] V.J. Cruz, R. Bringué, F. Cunill, J.F. Izquierdo, J. Tejero, M. Iborra, C. Fité, *J. Catal.* 238(2) (2006) 330–341.

CONDENSACIÓN DE KNOEVENAGEL SOBRE SISTEMAS MIXTOS $MgO-TiO_2$ y ZrO_2-TiO_2, PROMOVIDA POR MICROONDAS

L. Álvarez[1], M.A. Aramendía[1], V. Borau[1], A. Marinas[1], J.M. Marinas[1], F.J. Urbano[1]

[1]Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Facultad de Ciencias , Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, 14014Córdoba.
Alberto Marinas: Fax:+34 957212066, alberto.marinas@uco.es.
Lucrecia Álvarez Fernández de Mesa: q82fdmel@uco.es.

INTRODUCCIÓN

La catálisis heterogénea básica o por pares de centros ácidos-básicos se encuentra mucho menos desarrollada que la ácida [1], probablemente como resultado de i) el bajo precio de los hidróxidos sódico y potásico, catalizadores básicos más empleados; ii) la catalisis acida es la base de la Industria Petroleoquímica; iii) la inestabilidad de los sistemas básicos al aire, debido a su tendencia a carbonatarse, con la consiguiente desactivación de los centros activos, requiriendo un mayor cuidado en su uso. No obstante, los requerimientos medioambientales invitan a la sustitución del NaOH y KOH por sistemas heterogéneos básicos que pueden ser empleados en reacciones de formación de enlaces C-C como la adición de Michael o la condensación de Knoevenagel [2-5]. Este último proceso supone la adición nucleófila sobre un carbonilo (de un aldehído o cetona) de un carbono activado (ácido) seguida de la perdida de una molécula de agua.

PARTE EXPERIMENTAL

En el presente trabajo se estudia la condensación de benzaldehido con malononitrilo y cianoacetato de etilo sobre sistemas $MgO-TiO_2$ y ZrO_2-TiO_2. Los sólidos $MgO-TiO_2$ se sintetizaron partiendo de mezclas en diferentes proporciones de una disolución acuosa de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y TiO_2 en suspensión. El pH se ajustó a 10 con NaOH 1M y los sólidos resultantes fueron filtrados, secados y calcinados a 600ºC en corriente de oxígeno. Análogamente, partiendo de mezclas de disoluciones acuosas de $ZrOCl_2 \cdot 6H_2O$ con TiO_2 en suspensión, se sintetizaron sistemas ZrO_2-TiO_2 siendo, en este caso, calcinados a 400ºC al vacío. La reacción de Knoevenagel se realizó en microondas, empleando un tubo de 10 mL, con una presión máxima de 50psi, 110ºC y 200W de potencia, 2mL de 1,4-dioxano, 2,6 mmoles de benzaldehido, 5,5 mmoles de malononitrilo o etilcianoacetato y 46 mg de catalizador. El proceso se siguió mediante HPLC-DAD, con confirmación de los productos por espectrometría de masas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados (ver Figura 1) son discutidos en función de las propiedades texturales, estructurales y quimico-superficiales de los sistemas [6,7].

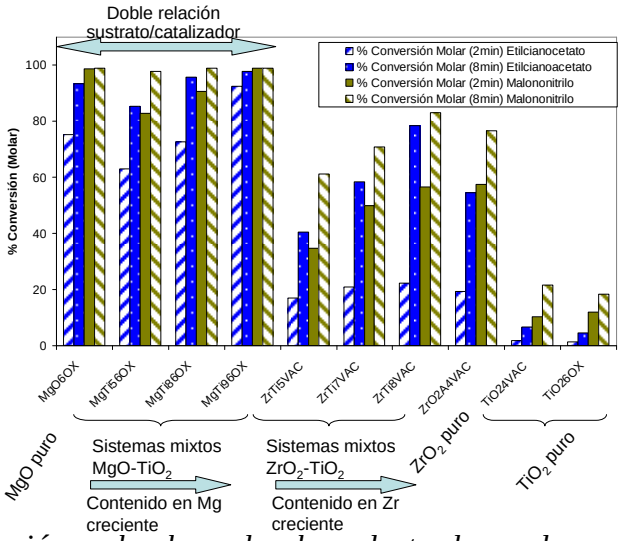


Figura 1. Conversión molar lograda al producto de condensación, en la reacción de Knoevenagel, en fase líquida, entre el benzaldehido y el malononitrilo o el etilcianoacetato, inducida por microondas.

CONCLUSIONES

Los sistemas de magnesio son más activos que los de circonio. La presencia de titanio parece retrasar la cristalización de los correspondientes óxidos MgO y ZrO_2, lo que conduce a sólidos con una mayor densidad de centros básicos. Esto es especialmente evidente en el caso de los sistemas de ZrO_2 en el que la cristalización se retrasa unos 70ºC para el sólido ZrTi84VAC. En definitiva, los sistemas con menor contenido en titanio (MgTi96OX y ZrTi84VAC) tienen un mejor comportamiento catalítico respecto a los sistemas MgO6OX y $ZrO_2$4VAC de referencia.

AGRADECIMIENTOS

Al MICINN (proyectos CTQ2008/01330, CTQ2010/18126), a la Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía (Proyectos P07-FQM-02695, P08-FQM-3931, y P09-FQM-4781) y Fondos FEDER.

BIBLIOGRAFÍA

[1] A. Marinas, J.M. Marinas, M.A. Aramendía, F.J. Urbano en: New Developments in Catalysis Research. *Editor: Lawrence P. Bevy, Nova Science Publishers, Inc,* (2005) 85.
[2] W. Shen, G. A. Tompsett, K.D. Hammonda, R. Xing, F. Dogan, C.P. Grey, W. Curtis Conner Jr., S. M. Auerbach, G. W. Hubera. *Appl. Catal. A* 392 (2011) 57.
[3] M. Hosseini-Sarvari, H. Sharghi, S. Etemad.*Chinese J. Chem,* 25 (2007) 1563.
[4] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra and A. Velty, *J. Mol. Catal. A,* 327 (2002) 182.
[5] A. Corma, S. Iborra, *Adv. Catal.* 49 (2006) 239.
[6] M.A. Aramendia, V. Borau, C. Jimenez, A. Marinas, J.M. Marinas, J.R. Ruiz Y F.J. Urbano. *J. Mol. Catal. A* 218 (2004) 81.
[7] M.A. Aramendia, V. Borau, C. Jimenez, A. Marinas, J.M. Marinas, J.A. Navio, J.R. Ruiz and F.J. Urbano. *Colloids Surf. A* 234 (2004) 17.

HIDROGENOLISIS DE SORBITOL PARA OBTENER 1,2-PROPANODIOL Y OTROS PRODUCTOS DE INTERÉS

I. Murillo*, F. Vila, R. Mariscal, M. López Granados, J. L. G. Fierro

Grupo de Energía y Química Sostenibles (EQS) del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), C/Marie Curie 2, 28049, Madrid.@:inmamurillo@icp.csic.es

INTRODUCCIÓN

Para fomentar la viabilidad e implantación de biorrefinerías (obtención de bioproductos y biocombustibles) es necesario desarrollar nuevos procesos catalíticos. En un esquema simple, la celulosa (polisacárido), el constituyente más abundante de la biomasa, se hidroliza para dar glucosa (monosacárido) que a su vez se puede reducir en presencia de Ni Raney para dar selectivamente sorbitol. La hidrogenolisis de sorbitol para producir polialcoholes de cadena más corta y mayor valor añadido (principalmente propanodioles y glicerol) ha despertado recientemente un gran interés [1,2]. En este trabajo se hace un estudio comparativo de un catalizador Ru/SiO_2 preparado en nuestro laboratorio tras ser activado por dos procedimientos diferentes y un catalizador comercial de Ru/Al_2O_3. Los catalizadores se han caracterizado por las técnicas EGA-MS, TPR, XPS y DRIFT-CO.

EXPERIMENTAL

El catalizador de Ru/SiO_2 (5% Ru en peso) se preparó por impregnación de SiO_2 (Sigma–Aldrich, 175-225 $m^2.g^{-1}$) con una disolución acuosa de $Ru(NO)(NO_3)_3$ (Alfa Aesar) en un rotavapor. El sólido obtenido se secó en estufa a 383 K durante 12h y se activó por dos procedimientos diferentes: (i) calcinación con un flujo de 20 % v/v O_2/Ar a 623 K durante 1 h. seguido de reducción a 473 K durante 30 min. con un flujo de 5% v/v H_2/Ar; (ii) reducción directa con un flujo de 5% v/v H_2/Ar a 503 K durante 30 min. Los catalizadores se denominan Ru/SiO_2 y Ru/SiO_2-r respectivamente. Como referencia se ha utilizado un catalizador comercial Ru/Al_2O_3 (Sigma–Aldrich, 5 % Ru en peso). La reacción de hidrogenolisis se realizó en un reactor tipo Parr de 100 ml de capacidad. Para el análisis de los productos de reacción se emplea un HPLC, columna Rezex RHM-Monossaccharide H+ (8%) (300 x 7,80 mm) con detectores RID y DAD.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para la reacción de hidrogenolisis se cargaron 40 g de disolución acuosa de sorbitol al 20% en peso y 0.320g de catalizador (4% en peso con respecto al sorbitol) a 493K, 3,0MPa de H_2, 500 rpm y 4 h. de reacción. La Fig. 1. muestra la conversión y selectividad alcanzada con los catalizadores Ru/Al_2O_3, Ru/SiO_2 y Ru/SiO_2-r, observando que el mejor comportamiento lo presenta el Ru/SiO_2 para la misma carga de Ru. Con respecto a la conversión el catalizador activado en dos etapas Ru/SiO_2 (X=55,5%) presenta una conversión superior a la del activado por reducción directa Ru/SiO_2-r (X=45.9%) y la del catalizador comercial Ru/Al_2O_3 (X=45.5%). En relación con la selectividad, los tres catalizadores además de compuestos C_3, que son los de interés en nuestro estudio, también dan selectividad a compuestos C_5 y C_2.

Además en la Fig. 1 se representa la contribución de cada compuesto identificado C_3 (1,2-PDO, glicerol, acetol y DHA) a la selectividad total. En los tres catalizadores se logra una mayor selectividad a C_3 que a las otras fracciones y en concreto a glicerol y 1,2-PDO. En el caso del Ru/SiO_2-r la selectividad a C_3 cae ligeramente, presentando mayor selectividad a compuestos C_5. En resumen, de nuevo el catalizador Ru/SiO_2 presenta los mejores resultados de selectividad S_{C3}= 41.7% (S_{Gli} =18 % y $S_{1,2\text{-}PDO}$ =12.8 %).

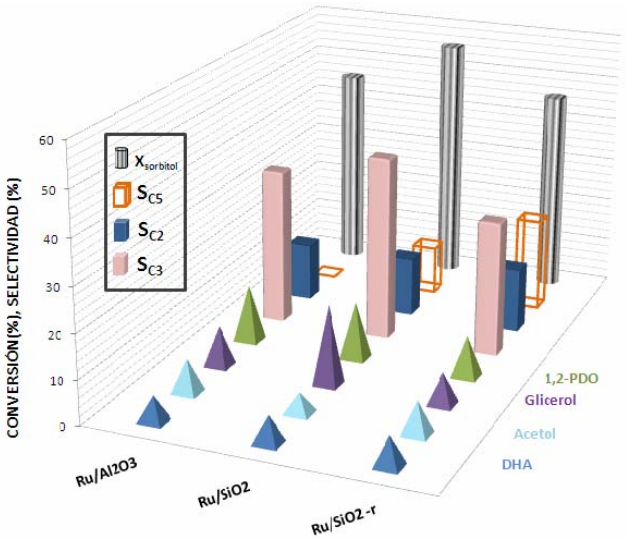


Figura 1. Comportamiento catalítico de Ru/Al_2O_3, Ru/SiO_2 y Ru/SiO_2-r en la hidrogenolisis del sorbitol.

Mediante caracterización por XPS y DRIFT-CO se comprobó que el catalizador donde el Ru, especies activas, estaba más disperso era en la muestra comercial Ru/Al_2O_3, seguido del Ru/SiO_2-r y del Ru/SiO_2. Sin embargo, este último catalizador es el que presenta mayor conversión y selectividad a los compuestos de interés, sugiriendo en principio que la mayor dispersión del Ru no está vinculada a un mejor comportamiento catalítico. Por otro lado, los espectros DRIFT-CO de los catalizadores muestran la presencia de especies de $Ru^{\delta+}$ y Ru^0 en los catalizadores preparados Ru/SiO_2, mientras que en el catalizador comercial Ru/Al_2O_3 únicamente se aprecia la presencia de Ru^0 en la superficie del catalizador, indicando que la presencia de especies parcialmente oxidadas afecta de forma positiva en la actividad catalítica.

Se puede concluir que el catalizador preparado de Ru/SiO_2 activado por calcinación y reducción, presenta mejor actividad y selectividad a productos C_3 durante la hidrogenolisis de sorbitol que el catalizador activado por reducción directa Ru/SiO_2-r y que el catalizador comercial Ru/Al_2O_3. Este comportamiento es debido a las diferentes especies de Ru y a su dispersión superficial encontradas en las muestras.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación recibida por MICINN (ENE2009-12743-C04-01) y la Comunidad Autónoma de Madrid y el FSE (CARDENER-CM). I. Murillo agradece al CSIC su financiación mediante una beca JAE Predoctoral.

BIBLIOGRAFÍA

[1] L. Zhao, J.H. Zhou, Z.J. Sui, X.G. Zhou; *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010) 30-35.
[2] M. Banu, S. Sivasanker, T.M. Sankaranarayanan, P. Venuvanalingam; *Catal. Comm.* 12 (2011) 673-677.

HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE CITRAL SOBRE CATALIZADORES MONOMETÁLICOS DE Ru, Pt Y Ni SOPORTADOS SOBRE ZEOLITA KL

J. Álvarez-Rodríguez[1], I. Rodríguez-Ramos[2], A. Guerrero-Ruiz[1], A. Arcoya[2]

[1] *Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica, Facultad de Ciencias, UNED, C/ Senda del Rey nº 9, 28040*
[2] *Madrid Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/ Marie Curie nº 2, 28049 Madrid.*
Email de contacto: aarcoya@icp.csic.es

INTRODUCCIÓN

La hidrogenación selectiva del grupo carbonilo de la molécula de citral, para producir alcoholes insaturados, presenta un extraordinario interés comercial. Sin embargo, esta reacción está menos favorecida que la de formación de citronelal por hidrogenación del enlace conjugado C=C. Estudios realizados con diferentes metales del grupo VIII soportados sobre SiO_2 [1] han mostrado que la selectividad de la reacción a geraniol y nerol está estrechamente ligada a la formulación de los catalizadores y a las condiciones de operación, siendo la influencia de estas variables diferente de un metal a otro. Asimismo, se ha visto que la selectividad a dichos productos con catalizadores tipo Ru/KL es superior a la que se obtiene con los de Ru/SiO_2 [2]. En tal sentido, el carácter básico de la zeolita y su estructura de canales unidireccionales, con cavidades de 0,48x1,24x1,07 nm, inducen la forma, tamaño, localización y estado electrónico de las nanopartículas metálicas, lo cual puede incidir sobre las propiedades de adsorción y catalíticas del metal y sobre la difusividad de la molécula de citral en el interior de zeolita. Resulta por ello de interés comparar el efecto de la zeolita KL, como soporte, sobre la actividad y selectividad de los metales Pt, Ru y Ni teniendo en cuenta, sobre todo, la importante diferencia de precio que existe entre ellos.

EXPERIMENTAL

Los catalizadores, soportados sobre zeolita KL, se prepararon por el método de impregnación a humedad incipiente, utilizando los precursores nitrato de Pt, Ru o Ni en solución acuosa. Las muestras de Pt y Ru se redujeron con hidrógeno a 523 K y la de Ni a 623 K. El contenido metálico (Me_t) en las muestras se determinó por ICP y la disperión metálica (D) por quimisoción de hidrógeno en un equipo volumétrico convencional. Los perfiles de RTP se registraron en un sistema de flujo analizando, al mismo tiempo, el gas efluente en un espectrómetro de masas. El estado superficial del metal se estudió por FT-IR del CO adsorbido en las muestras reducidas. La actividad catalítica se evaluó en la hidrogenación de citral en un reactor tipo tanque agitado a 323 K y 5 MPa, con el reactante (0.5 mL) diluido en 100 mL de 2-propanol y con 0.5 g de catalizador en suspensión. El avance de la reacción con el tiempo se siguió tomando periódicamente muestras del líquido reaccionante para su posterior análisis por cromatografía de gases.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La actividad inicial de los catalizadores (a_0) dada en la Tabla 1, sigue la secuencia PtKL > RuKL > NiKL, siendo el TOF del PtKL ligeramente superior al de los otros catalizadores. La selectividad a los productos más valiosas, geraniol y nerol (S_{UOL}), sigue el orden RuKL > PtKL >> NiKL, mientras que la selectividad a citronelal (S_{Cal}) está en el orden inverso, de manera que el NiKL produce casi exclusivamente citronelal y, por hidrogenación sucesiva de éste, citronelol (S_{Col}).

Tabla 1. Composición de los catalizadores, actividad inicial y selectividad al 50% de conversión en la hidrogenación de citral a 323 K y 5MPa.

Catalizador	Me (%)	D (%)	a_0 ($\mu molg^{-1}min^{-1}$)	TOF (min^{-1})	S_{Cal} (%)	S_{UOL} (%)	S_{Col} (%)
Pt/KL	1	42	1,61	4,08	62	4	28
RuKL	2	28	1,03	1,02	22	33	25
NiKL	4	3	0,75	1,32	81	0	15

Los estudios de FT-IR de CO adsorbido en estos catalizadores han mostrado que la zeolita estabiliza especies metálicas electroenriquecidas en el interior de sus canales, lo cual puede inhibir la hidrogenación del enlace C=C y favorecer, indirectamente, la formación de alcoholes. Estos resultados concuerdan con la hipótesis propuesta por algunos autores [3] acerca de la relación entre el carácter *d* de los metales (50%, 44% y 40% para Ru, Pt y Ni, respectivamente) y la selectividad hacia alcoholes α,β-insaturados. No obstante, el hecho de que no exista una mayor proporcionalidad entre ambos parámetros indica que otros factores, como la energía de hibridación entre los orbitales enlazantes y antienlazantes del adsorbato y la banda *d* del metal, pueden estar también involucrados en la reactividad de los metales frente al grupo C=O del citral. Por otra parte, y desde un punto de vista geométrico, si las partículas metálicas poseen una forma y un tamaño adecuado, pueden dificultar la difusión de la molécula de citral, cuyo diámetro cinético (0,67 nm) es ligeramente inferior al de las aperturas de los canales de la zeolita (0,71 nm) e inducir la hidrogenación del grupo C=O en posición terminal, incrementando con ello la selectividad a alcoholes. Estos efectos, que parecen tener lugar en RuKL, no son suficientes en el caso del Ni, que no produce alcoholes.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al MCINN la ayuda financiera recibida (Proyectos CTQ-2008-06839-C03-01 y 03-PPQ).

BIBLIOGRAFÍA

[1] P. Mäki-Arvela, J. Hájek, T. Salmi, D. Yu. Murzin, *Appl. Catal. A: General* 292 (2005) 1.
[2] J. Álvarez-Rodríguez, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, A. Arcoya, *Appl. Catal. A: General* 366 (2009) 114.
[3] F. Delbecq , P. Sauter, *J. Catal.* 152 (1995) 217.

NUEVOS MATERIALES HÍBRIDOS INORGÁNICO-ORGÁNICOS ÚTILES EN LA SÍNTESIS DE QUINOLINAS: TAMICES MOLECULARES SBA-15 FUNCIONALIZADOS

J. López-Sanz, M. Sturm, E. Pérez-Mayoral, R. M. Martín-Aranda, A. J. López-Peinado

Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica, Facultad de Ciencias, UNED, Paseo Senda del Rey 9, 28040-Madrid (España)
eperez@ccia.uned.es

INTRODUCCIÓN

El desarrollo de nuevos materiales, entre ellos los materiales mesoporosos, útiles en procesos de Química Verde, es un tema de actualidad y de gran relevancia en el diseño de nuevos catalizadores heterogéneos más eficientes y compatibles con el medio ambiente [1].

Recientemente, en nuestro grupo de investigación hemos descrito la síntesis de quinolinas/quinolin-2(*H*)-onas [2] por condensación de Friedländer, entre 2-aminoarilcetonas y acetilacetato de etilo, en un proceso promovido por aluminosilicatos mesoporosos ácidos o básicos, (Al)SBA-15 y MCM-41 funcionalizado con grupos amino [3]. Mientras que la condensación catalizada por (Al)SBA-15 condujo a mezclas de las correspondientes quinolinas y quinolin-2(*H*)-onas, en presencia de materiales básicos, MCM-41, se observó un cambio drástico de la selectividad de la reacción dando lugar a las correspondientes quinolonas con rendimiento cuantitativo y total selectividad. Sólo unos pocos catalizadores heterogéneos se han descrito para la reacción de Friedländer; entre ellos están Al_2O_3, H_2SO_4/SiO_2, $NaHSO_4/SiO_2$, $HClO_4/SiO_2$, ácido fosfomolibdico/SiO_2, $KAl(SO_4)_2{\cdot}12H_2O/SiO_2$, celulosa sulfatada y ácido propilsulfónico/SiO_2. Mucho más recientemente, en nuestro grupo hemos descrito el primer ejemplo de reacción de Friedländer promovida por $[Cu_3(BTC)_2]$ (en donde BTC es ácido benzenotricarboxílico) [4].

Actualmente, nuestro interés se centra en la síntesis y caracterización de nuevos materiales mesoporosos híbridos, del tipo SBA-15, que contengan simultáneamente grupos orgánicos ácidos y básicos, así como en su uso como catalizadores en la condensación de Friedländer.

EXPERIMENTAL

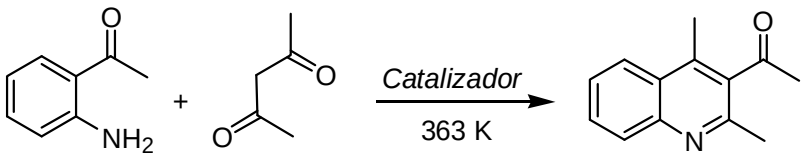
Catalizadores. Los sólidos mesoporosos se sintetizaron por reacción de SBA-15, preparado según los métodos descritos en la literatura, con el silano correspondiente, previamente sintetizado. Se caracterizaron por medida del área superficial, análisis termogravimétrico, difracción de R-X y análisis elemental.

Actividad catalítica. Los catalizadores preparados se ensayaron en la reacción entre distintas *o*-aminoarilcetonas y otros compuestos carbonílicos en ausencia de disolvente. *En un experimento típico*, a una mezcla de la *o*-aminoarilcetona (1 mmol) y el compuesto carbonílico correspondiente (5 mmol), a 363 K, se le adicionó el catalizador (25 mg) y la mezcla de reacción se mantuvo con agitación a dicha temperatura durante

el tiempo estimado. Los productos de reacción fueron caracterizados por ^{1}H RMN y espectrometría de masas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La condensación de *o*-aminoacetofenona (**1**) con acetilacetona (**2**) en presencia de los catalizadores sintetizados, a 363 K durante 6h, condujo a la quinolina **3** con un 80 % de rendimiento (Esquema 1). Estos resultados son comparables a los obtenidos para la reacción catalizada por (Al)SBA-15 o la zeolita H-BEA [5]. Sin embargo, los sólidos descritos aquí resultaron mucho más eficientes ya que la cantidad de catalizador empleada fue considerable reducida.



1 **2** **3**

Esquema 1. Condensación de Friedländer entre o-aminoacetofenona y acetilacetona.

Además, los catalizadores sintetizados se ensayaron en la reacción de condensación de diferentes *o*-aminoarilcetonas con otros compuestos carbonílicos teniendo lugar, en todos los casos, la formación de los correspondientes productos con buenos rendimientos y total selectividad. De estos resultados se deduce que la selectividad de la reacción no depende de la acidez o basicidad de los centros activos en el sólido sino, muy probablemente, de la capacidad de formación de puentes de hidrógeno entre los sitios activos del catalizador, ácidos o básicos, en los intermedios de reacción.

En resumen, en esta comunicación se presenta la síntesis y caracterización de sólidos mesoporosos, que contienen centros ácidos y básicos en su estructura, como catalizadores eficientes en la condensación de Friedländer. La metodología desarrollada se ha empleado en la síntesis de quinolinas biológicamente activas obteniéndose los correspondientes productos de reacción con excelentes rendimientos.

AGRADECIMIENTOS

El trabajo que aquí se presenta ha sido financiado por MICINN (proyectos CTQ2009-10478 y CTQ2010-18652). M.S. agradece al programa ERASMUS (UNED-Ruhr-Universität Bochum) la posibilidad de investigar en la UNED.

BIBLIOGRAFÍA

[1] R.M. Martín-Aranda, J. Cejka, *Top. Catal.* 53 (2010)141.

[2] J. Marco-Contelles, E. Pérez-Mayoral, A. Samadi, M.C. Carreiras, E. Soriano, *Chem. Rev*. 109 (2009) 2652.

[3] F. Domínguez-Fernández, J. López-Sanz, E. Pérez-Mayoral, D. Bek, R.M. Martín-Aranda, A.J. López-Peinado, J. Cejka, *ChemCatChem* 1 (2009) 241.

[4] E. Pérez-Mayoral, J. Cejka, *ChemCatChem* 3 (2011) 157.

[5] J. López-Sanz, E. Pérez-Mayoral, D. Procházková, R.M. Martín-Aranda, A.J. López-Peinado, *Top. Catal.* 53 (2010) 1430.

Catalizadores básicos en la isomerización de ácido linoleico

X. Cardó, O. Bergadà, Y. Cesteros, P. Salagre

Facultat de Química. Universitat Rovira i Virgili. C/Marcel·lí Domingo s/n
43007 Tarragona, España, xavier.cardo@urv.cat

INTRODUCCIÓN

El término ácido linoleico conjugado (CLA) se utiliza para designar el conjunto de isómeros dienoicos conjugados de posición y geométricos del ácido linoleico (LA, ácido cis-9, cis-12-octadecadienoico). Se han publicado estudios en que se muestra que un número reducido de ácidos grasos insaturados presentan propiedades biomédicas y nutricionales interesantes. En concreto, el isómero cis-9, trans-11-CLA se ha propuesto como un potencial agente antitumoral mientras que el isómero trans-10, cis-12-CLA afecta a la regulación de lípidos (colesterol) y de la masa corporal [1].

Los métodos de separación y purificación de las mezclas de ácidos grasos que se encuentran en plantas y animales o los métodos de síntesis química y biotecnológica, no consiguen una buena separación de los isómeros. Existen pocas publicaciones referidas a la utilización de la catálisis heterogénea para la obtención selectiva de isómeros CLA. En la isomerización del ácido linoleico tiene lugar un cambio de posición de uno de los dobles enlaces presentes en la molécula inicial. Se han probado catalizadores metálicos de Ru, Ni, Ag, Pd, Pt soportados en una gran variedad de materiales [2]. Los mejores resultados de selectividad se han conseguido utilizando un catalizador Ag/SiO_2 a 438 K con 35 % de selectividad a c9,t11-CLA y 26 % de selectividad a t10, c12-CLA con un 69 % de conversión. Es bien sabido que las reacciones de isomerización pueden ser catalizadas por centros ácidos, básicos y metálicos [3]. No se han encontrado estudios sobre la utilización de catalizadores básicos en esta reacción.

Las hidrotalcitas (HT), un tipo de materiales laminares con fórmula general $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2][A_{x/n}^{n-}]\cdot mH_2O$ (donde M(II) y M(III) son cationes divalentes y trivalentes, y A son aniones interlaminares), tienen un amplio rango de aplicaciones como catalizadores básicos, soportes o intercambiadores aniónicos [4]. La descomposición térmica controlada de las hidrotalcitas da lugar a mezclas de óxidos de alta área superficial. Las mezclas de óxido MgAlOx puden rehidratarse recuperando la estructura hidrotalcita (meixnerita), en lo que ha venido a denominarse efecto memoria.

En este trabajo se presentan algunos resultados preliminares obtenidos con la utilización de materiales con diferentes propiedades básicas como catalizadores en la reacción de isomerización del ácido linoleico en fase líquida.

EXPERIMENTAL

Se ha preparado una brucita ($Mg(OH)_2$) mediante la rápida adición de NH_3 10N a $MgCl_2$, ajuste a pH= 11 y agitación durante 30 min (B). Se han sintetizado dos hidrotalcitas (HT1 y HT2) con relación Mg^{2+}/Al^{3+}=9 mediante coprecipitación a pH 9 y 8, respectivamente, de los nitratos de magnesio y de aluminio con amoniaco sobre una solución de $(NH_4)_2CO_3$, y posterior envejecimiento mediante reflujo a 343 K durante 18 h. La hidrotalcita HT2 se calcinó a 723 K durante 15 h (HT2C). HT2C se rehidrató en agua mediante agitación durante 2 h (HT2R). MgO comercial fue suministrada por Fluka (MgO). Las muestras se han caracterizado mediante análisis elemental, difracción

de rayos X (DRX), fisisorción de N_2 y microscopía electrónica (SEM, TEM). La isomerización de ácido linoleico se ha llevado a cabo en un reactor batch en fase líquida bajo N_2 a 438 K, con 0.7 g de catalizador, 0.2 g de ácido linoleico, y 70 mL de decano. Los productos de reacción se sililaron e identificaron mediante cromatografía de gases.

RESULTADOS Y DISCUSION

En la tabla 1 se muestra la caracterización de los catalizadores preparados. Cabe destacar la presencia de fase bayerita en HT2 que es debido al menor pH utilizado en su síntesis. Esta fase se vuelve a obtener en la muestra rehidratada HT2R.

Tabla 1. Caracterización de las muestras.

Muestra	DRX (Fases cristalinas)	Área BET (m^2/g)
B	brucite	42
HT1	HT	23
HT2	HT+ bayerite	35
HT2C	MgO	220
HT2R	HT + bayerite	61
MgO	MgO	130

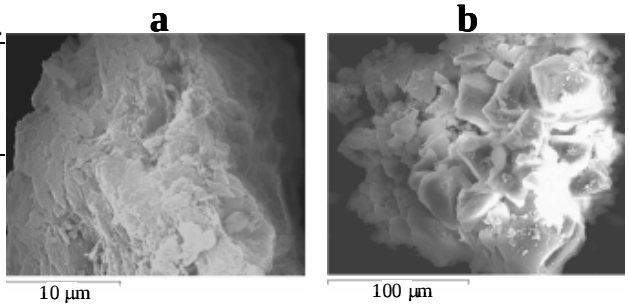


Fig. 1. Micrografía SEM del catalizador HT2 a) antes y b) después de la reacción.

Catalizadores con gran cantidad de centros básicos de BrØnsted (brucita) o de Lewis (MgO) presentan altas conversiones pero nula/baja selectividad a los productos de interés (Tabla 2) ya que dan lugar a productos de condensación. La hidrotalcita impurificada con bayerita tiene centros con la basicidad adecuada obteniendo mejores selectividades a c9,t11-CLA y t10,c12-CLA que la hidrotalcita pura. Es interesante remarcar que el catalizador HT2 después de la reacción no muestra variación apreciable en el valor de área BET y mantiene la estructura laminar de hidrotalcita (Fig. 1). Los centros básicos de Lewis de HT2C son muy activos pero favorecen la formación de productos de condensación. La hidrotalcita rehidratada recupera parcialmente la selectividad a los productos de interés aunque los valores de conversión son menores.

Tabla 2. Resultados catalíticos en la isomerización de ácido linoleico a 10 h de reacción.

Catalizador	Conversion (%)	Selectividad a c9, t11-CLA (%)	Selectividad a t10, c12-CLA (%)	Selectividad a t9, t11-CLA (%)
B[a]	100	0	0	0
HT1[b]	83	4.2	4.7	9.1
HT2	99	25.0	27.0	48.0
HT2C[a]	91	1.1	1.4	2.2
HT2R[b]	39	13.4	13.7	7.2
MgO[a]	98	0	0	3.2

Otros productos de reacción: [a] productos de condensación; [b] otros isómeros.

BIBLIOGRAFÍA

[1] P. R. O'Quinn, J. L. Nelssen, R. D. Goodaband, M. D. Tokack, K. A. Carrado, *Anim.Health Res.Rev.* 1 (2000) 35; Y.H.Leung, R.H. Liu, *J.Agric.Food Chem*. 48 (2000) 5469.
[2] A.Bernas, N.Kumar, P.Mäki-Arvela, N.V.Kul'kova, B.Hombom, T.Salmi, D.Y.Murzin, *Appl.Catal.A:Gen*. 245 (2003) 247; M.Kreich, P.Claus, *Angew.Chem.Int.Ed*. 44 (2005) 7800.
[3] K. Tanabe, W. Hölderich, *Appl.Catal. A: Gen.* 181 (1999) 399.
[4] D. Tichit, A. Vaccari, *Appl. Clay Sci.* 13 (1998) 317.

HIDROGENACIÓN DE VAINILLINA EN EMULSIONES ESTABILIZADAS POR NANOHÍBRIDOS SiO_2-SWNT

F. Cazaña[1], M.T. Jimare[1], E. Romeo[1], D. Resasco[2], A. Monzón[1]

[1]*Universidad de Zaragoza, C/ Mariano Esquillor s/n 50018 Zaragoza,*
[2]*School of Chemical, Biological, and Materials Engineering, University of Oklahoma, Norman, OK 73019, USA*
fcazana@unizar.es

INTRODUCCIÓN

En catálisis por transferencia de fase las reacciones se llevan a cabo en una mezcla bifásica de dos solventes inmiscibles, con frecuencia agua y un líquido orgánico hidrófobo. Se ha demostrado que las nanopartículas de óxidos metálicos son capaces de estabilizar emulsiones del tipo *aceite/agua (o/w)* porque su carácter hidrófobo las orienta preferencialmente hacia la fase acuosa en la interfase [1]. Un caso particular de partículas estabilizantes son los llamados *nanohíbridos* [2], compuestos por nanotubos de carbono (*NTCs*) que son hidrofóbos, y un soporte (e.g. SiO_2) que es hidrófilo. Además, si a los *nanohíbridos* se les confiere actividad catalítica por impregnación con un metal, e.g. Pd, el número de aplicaciones potenciales de estos sistemas aumenta extraordinariamente [2,3].

Este tipo de sistema se ha comenzado a aplicar en reacciones de refino de bio-oil procedente de la pirólisis de biomasa. Un ejemplo es el estudio de la hidrogenación de vainillina, utilizada como un compuesto modelo procedente de un bio-oil. El esquema de reacción de hidrogenación de la vainillina:

$$VA \xleftrightarrow{k_1, k_{-1}} VOH \xrightarrow{k_2} MMF$$

Donde VA es la vainillina, VOH el alcohol vainillínico, MMF el 4-metoxi-4metil fenol.

El modelo propuesto considera las ecuaciones cinéticas en la fase de reacción, la transferencia de materia entre fases y el equilibrio entre fases. Esto supone un total de tres ecuaciones por compuesto. Por ejemplo, en el caso de la vainillina, y suponiendo una cinética de primer orden las ecuaciones son:

$$\frac{dC_{VA}^{w}}{dt} = -k_1 \cdot C_{VA}^{w} + k_{-1} \cdot C_{VOH}^{w} - (k_{VA}^{w} \cdot a) \cdot \left(C_{VA}^{w} - C_{VA,i}^{w}\right) \quad (1a)$$

$$\frac{dC_{VA}^{o}}{dt} = (k_{VA}^{w} \cdot a) \cdot \left(C_{VA}^{w} - C_{VA,i}^{w}\right) = (k_{VA}^{o} \cdot a) \cdot \left(C_{VA,i}^{o} - C_{VA}^{0}\right) \quad (1b)$$

$$C_{VA,i}^{w} = H_{VA} \cdot C_{VA,i}^{o} \quad (1c)$$

Las concentraciones están en % en mol, las constantes cinéticas tienen unidades de tiempo^{-1}. $(k_i^w \cdot a)$ y $(k_i^o \cdot a)$ son los coeficientes volumétricos individuales de transferencia de materia en la fase acuosa y orgánica. Tienen unidades de tiempo^{-1}.

EXPERIMENTAL

Los datos cinéticos se obtuvieron en un reactor discontinuo que trabaja a una presión de hidrógeno constante de 200 psi y a una temperatura de 100 ºC. Tras la reacción las dos fases obtenidas se separan y se analizan en un cromatógrafo de gases [3].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 muestra la evolución de la concentración experimental y calculada de los diferentes compuestos. Se observa que con el modelo propuesto se ha obtenido un buen ajuste de los datos cinéticos. La evolución de los compuestos corresponde al esquema de reacción en serie mostrado, con transferencia de los compuestos formados desde la fase acuosa a la orgánica, lo que significa un avance en la intensificación del proceso.

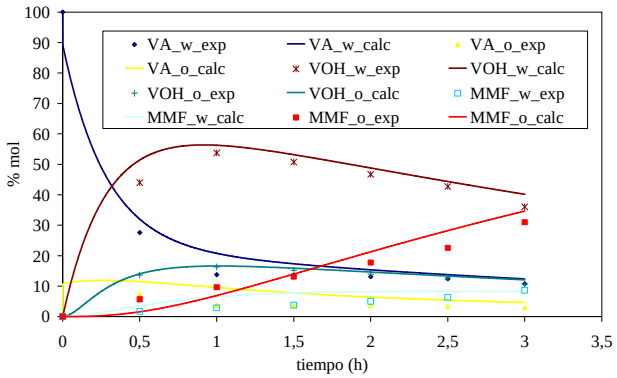


Figura 1. Evolución de las concentraciones de vainillina, alcohol vainillínico y 4-metoxi-4-metil fenol.

La tabla 1 muestra el valor de las constantes del modelo para la reacción estudiada. Se observa que para el caso de la vainillina y el alcohol vainillínico, la transferencia de materia está favorecida en la fase acuosa mientras que, para el caso del 4-metoxi-4-metil fenol, la transferencia de materia se ve favorecida en el aceite.

Tabla1. Parámetros cinéticos para la reacción de hidrogenación de la vainillina

Parámetro	Valor ± error estándar	Parámetro	Valor ± error estándar
k_1	2.57 ± 0.11	$k^w_{VOH} \cdot a$	37.35 ± 3.17
k_{-1}	0.69 ± 0.06	$k^o_{VOH} \cdot a$	13.35 ± 0.45
k_2	0.30 ± 0.03	$k^w_{MMF} \cdot a$	2.20 ± 0.13
$k^w_{VA} \cdot a$	106.93 ± 3.20	$k^o_{MMF} \cdot a$	28.32 ± 2.05
$k^o_{VA} \cdot a$	0.93 ± 0.04		

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el finaciamiento de MICINN – FEDER (Proyecto CTQ 2010 – 16132).

BIBLIOGRAFÍA

[1] S.U. Pickering. Emulsions. *J. Chem. Soc* 91 (1907) 2001.

[2] M. Shen, D.E. Resasco *Langmuir* 25 (2009) 10843.

[3] S. Crossley, J. Faria, M. Shen, D.E. Resasco *Science* 327 (2010) 68

REACCIONES DE INSERCIÓN DE CARBENOIDES DE COBRE EN ENLACES C-H EN POSICIÓN BENCÍLICA

J. M. Fraile, J. A. Mayoral, J. Santafe-Valero

Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón e Instituto Universtario de Catálisis Homogenea, Universidad de Zaragoza-C.S.I.C., C.P: 50009 Zaragoza, España.
e-mail: jorgesan@unizar.es

INTRODUCCIÓN

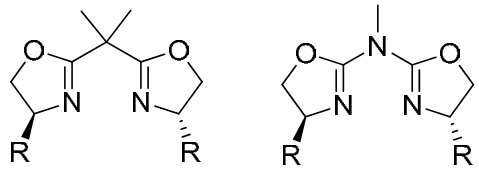
En los últimos años, la activación de enlaces C-H ha sido ampliamente estudiada en el campo de la química orgánica ya que abre nuevas posibilidades a la hora de desarrollar o modificar muchas rutas sintéticas de productos orgánicos. Posiblemente la inserción enantioselectiva de carbenos en enlaces C-H ha sido una de las reacciones más desarrolladas, para la que se han empleado catalizadores quirales de rodio en fase homogénea [1,2]. En nuestro grupo se logró realizar por primera vez este tipo de reacciones utilizando como catalizadores complejos bis(oxazolina)-cobre inmovilizados, utilizando THF como sustrato [3].

Para que la reacción de inserción transcurra, estos enlaces C-H han de estar activados electrónicamente siendo la forma más común la presencia de heteroátomos como oxígeno o nitrógeno, o la presencia de anillos aromáticos. En este último caso la reactividad es mucho menor ya que el anillo aromático es propenso a sufrir una doble ciclopropanación. Además, influye de manera notoria el grado de sustitución de los carbonos siendo los secundarios mucho más reactivos que los terciarios y primarios. En la bibliografía existen pocos ejemplos de reacciones de activación C-H en carbonos terciarios [4] ya que el impedimento estérico dificulta fuertemente la reactividad de los mismos.

Otra familia de compuestos de interés es la de los derivados del benzofurano. Este tipo de estructuras son comunes en muchos fármacos, presentando una elevada actividad en el tratamiento de diversas enfermedades [5]. Sin embargo, su síntesis se lleva a cabo habitualmente a través de rutas con muchas etapas. La reacción de activación de enlaces C-H podría suponer un recorte sustancial de estas complicadas rutas sintéticas.

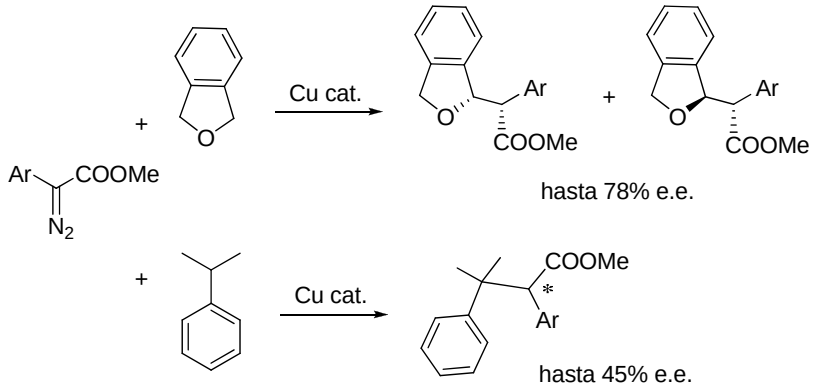
EXPERIMENTAL

A lo largo de este trabajo se han utilizado los ligandos de tipo bisoxazolina (Box) y azabisoxazolina (Azabox) con diferentes sustituyentes: fenilo (Ph), isopropilo (^{i}Pr) o *terc*-butilo (^{t}Bu). Los complejos precatalíticos se formaron con triflato de cobre (II). En el caso de los catalizadores heterogéneos, se procedió a inmovilizar el complejo sobre laponita por intercambio catiónico en metanol [3]. Las reacciones se llevaron a cabo a diferentes temperaturas utilizando como disolvente, o bien el propio sustrato o hexano. Los resultados se determinaron por cromatografía de gases (rendimiento y diastereoselectividad) y HPLC con columna quiral (enantioselectividad).



RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para el caso del cumeno nuestra metodología ha permitido alcanzar valores de enantioselectividad (hasta 45% e.e.) análogos a los obtenidos en el caso de los catalizadores de rodio [4] utilizando un catalizador heterogéneo y recuperable.



En el caso del dihidroisobenzofurano, cuya inserción no había sido descrita en la literatura, se alcanzan rendimientos superiores al 90% gracias a la doble activación al tratarse de la posición bencílica con la presencia de un oxígeno en posición α. Los valores de diastereoselectividad dependen en gran medida de la presencia o no del ligando quiral, así como del carácter homogéneo o heterogéneo del catalizador. Se ha obtenido hasta el 78% e.e., valor análogo al obtenido con THF. Además, el catalizador pudo ser recuperado en varias ocasiones sin observarse pérdida de actividad ni selectividad.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido posible gracias a la financiación del Ministerio de Ciencia e Innovación (CTQ2008-05138 y Consolider Ingenio 2010 CSD2006-0003).

BIBLIOGRAFÍA

[1]. H. M. L. Davies, R. E. J. Beckwith, *Chem. Rev.* 103 (2003) 2861-2903
[2]. M. P. Doyle, R. Duffy, M. Ratnikov, L. Zhou, *Chem. Rev.* 110 (2010) 704-724
[3]. J. M. Fraile, J. I. García, J. A. Mayoral, M. Roldán, *Org. Lett.* 9 (2007) 731-733
[4]. E. Nadeau, Z. Li, D. Morton, H. M. L. Davies, *Synlett* 1 (2009) 151-154
[5]. E. Bellur, P. Langer, *J. Org. Chem.* 70 (2005) 10013-10029

ÍNDICE DE AUTORES

Aballe, L. P57
Abdelouahab-Reddam, Z. P10
Acosta, D. P47
Aguado, J. O8, P25
Aguayo, A.T. O48, P145, P146, P149, P150
Aguilar-Pliego, J. P41, P77
Alba Rubio, A.C. P42
Alcalde, M. O63
Alcañiz, J. P143, P43
Alegre, C. P86
Alemany, L.J. O1, O51, P114, P115, P17
Alique, D. P92
Allen, L.J. O73
Alonso, C. O76
Alonso, E. P85
Alonso-Castillo, M.L. P42
Alonso-Fagúndez, N. P128
Alonso-Morales, N. O16
Álvarez, A. P133, P134
Álvarez, L. P171
Álvarez, M.G. P51
Álvarez-Galván, M.C. O41
Álvarez-Montero, M.A. P27, P67, P98
Álvarez-Rodríguez, J. P173
Álvaro-Muñoz, T. P74
Al-Zahrani, S.M. O41, P109
Anderson, P.A. O75
Andrade, S. P2
Andrés, F. P96
Andrés, S. P87
Araque, M. P49
Aramburu, B. O38
Aramendía, M.A O18, O69, O86, P158, P165, P171
Arandes, J.M P146, P153
Arango-Díaz, A. P131
Aranzabal, A. O2
Arastizabal, A. O14, P37
Arauzo, J. O46, P53
Arcoya, A. P173
Arencibia, A. O8
Ares, J.R. P64
Armenise, S. P4, P31, O35
Arribas, M.A. O49
Arzamendi, G. O22, O32, P12
Ascaso, S. P18
Aspramonte, S. P65, P85
Ateka, A. O48, P145, P146, P149
Atribak, I. P15
Ávila, P. O54, O85, P21, P23
Ávila, R.E. P155
Ayastuy, M.P. O34
Azkoiti, M.J. P153
Aznárez, A. P19
Azuara, M. P56

Badano, J. P81
Badía, J.H. P151
Baeza, J.A. P35
Bahamonde, A. P5
Balas, F. P9
Ballesteros, A.O. O63
Balu, A.M. O72, P70
Bansode, A. P122
Banus, E. P3, P123
Bañares, M.A. O81, P125, P129, P48, P64
Baquedano, E. P86
Barrabés, N. O9, P30, P36
Barrera, A. P5
Barrientos, C.M. P14
Barrio, L. P106, P105
Baudoin, D. O42
Bautista, L.F. P39
Bautista, F.M. P62, P71
Bedia, J. P27
Beek, D. O88
Bello-Blanco, J. P41
Beneito, R. O43
Berenguer, J. P104
Berenguer-Murcia, A. O92
Bergadá, O. P175
Bergwerff, J.A. O88
Beristain, I. P21
Bernal, S. P136, O34
Berrios, M. O82
Betti, C. P81
Bilbao, J. O48, P145, P146, P149, P150, P153
Bilbao, R. P55
Bimbela, F. P55
Blanco, C. P83
Blanco, G. P136
Blanco, R.M. O66
Blanco-Bonilla, F. P71
Blasco, S. P26, P34
Blasco, T. O58, P79, P84
Bobadilla, L.F. O39, O40, P111
Boix, A. P13, P65, P82, P85, P139

Borau, V.	O69, P171
Bortolozzi, J.P.	P130
Botas, J.A.	O36, P142
Brosda, S.	P101
Bueno, A.	O4, O56, O80, P1, P15, P2, P68, P69
Buitrago, R.	P160, P54
Buurmans, I.L.C	O88
Caballero, A.	P77
Calderón, J.	P156
Calles, J.A.	P92
Calvillo, L.	O29, O83, P156
Calvino, J.J.	O13, O73, P136, P59
Calvino-Casilda, V.	P48
Calvo, L.	P35
Campelo, J.M	O72, P166, P167, P70
Campo, I.	O22
Campos, C.H.	O68, P163, P168
Campos, D.	P116
Campos-Martín J.M.	P127, P50
Campos-Molina, M.J.	O26
Canela, M.C.	O85
Cantín, A.	O58, P84
Capel-Sánchez, M.C.	P50
Caravaca, A.	O27
Carbajo, J.	P5
Cardó, X.	P175
Carey, T.	O75
Carmona, M.A.	O74, P144, P63, P80
Carrara, N.	P81
Carratalá, J.	O43
Casado, C.	P88, P89, P96, P99
Casas, J.A	O11, O16, O7, P26, P33, P34, P38
Castaño, M.J.	P153
Castarlenas, S.	P89
Catlow, C.R.A.	O91
Cauqui, M.A.	O13
Cazaña, F.	P100, P176
Cazorla-Amorós, D.	O92, P68
Cecchini, J.E.	P14
Cecilia, J.P.	O52
Celorrio, V.	O29, O83
Centeno, M.A.	O32, O33, O40, P76, P78, P111, P133, P134, P135, P138
Cerro, L.	P25
Cesteros, Y.	O61, P175
Checa, M	O18
Chen, X	P136, P59
Chica, A.	O43
Chimentao, R.J.	P51
Chinchilla, L.E.	P59, P132
Cíes, J.M.	P136
Cifredo, G.	P61
Cillero, D.	O84
Cocero, M.J.	P85
Coleto, I.	P144
Collado, L.	P73
Collins, S.	P136
Coloma-Pascual, F.	P81
Concepción, P.	O49, P75, P124
Conesa, J.C.	O87, P132
Contreras, S.	O14, P37
Copéret, C.	O42
Corà, F.	O91
Corma, A.	O10, O45, O70, P66, P113
Cornaglia, L.	P119
Coronado, J.M.	P24, O24, P73
Coronas, J.	O62, P72, P87, P88, P89, P91, P95, P96, P99
Corrales, A.	O33, P78
Cortés-Corberán, V.	O39, P120, P126
Costa-Serra da, J.F.	O43
Cruz-Cabeza, M.I.	P63
Cunill, F.	P151, P170
Dafinov, A.	P93
Darí, D.	P84
Decolatti, H.	O3, P13
Dejoz, A.	P124
Delgado, B.	P101
Delgado, J.J.	O13, P136, P59
Díaz, E.	O11, P26
Díaz, E.	O89, P58
Díaz, I.	O66
Díaz, I.	O75, P67
Díaz, J.A.	P159
Díaz, R.	P159
Díez, F.V.	P45
Divakar, D.	O2, O60, P16
Divins, N.J.	O14
Domine, M.E.	P103
Domínguez, C.M.	O16, P38
Domínguez, M.I.	P76, P78
Dorado, F.	O27, P101, P112
Doskocil, E.	O45
Dumesic, J.A.	O21, P160

Durán, P. P104, P116

Echave, F.J. O32, O82, P32, P37
El Bakkali, B. P143, P43
El Mail, R. P10
Epelde, E. O48, P150
Ereña, J O44, P145, P146
Escolástico, S. O79
Esquivel, D. O74, P144, P63, P80

Faba, L. O89
Faraldos, M. P5
Faroldi, B. P119
Fernández, J.F. O81, P48, P64
Fernández, O. O66
Fernández-Arrojo, L. O63
Fernández-Gesalaga, E. P92
Fernández-Lobato, M. O63
Ferrer, S. P57
Fierro, J.L.G O68, P163, O19, O28, O41, O50, P106, P109, P127, P152, P172, P50, O52
Figueras, F. P51
Figueiredo, J.L. P60
Finocchio, E O50, O65
Fité, C. P151, P170
Florez-Montaño, J. O30
Fonts, I. P56
Föttinger, K. O9, P36
Fraile, J.M. O67, O78, P46, P161, P177
Francés, E. P148
Franch, C. O10, O76, P4
Frare, A. O9
Frutos de, G. P38
Fuente de la, X. O62
Fuentes, E.G. P141

Gai, P. O73
Gallegos-Suárez, E. O17, P60
Galve, A. P99
Gálvez, M.E. P18, P86
Gamarra, D. P132
Gamero, M. O48, P149, P150
Gandía, L.M. O22, O32, P12
García, A. O4, P1, P15, P2
García, A.B. O64
García, G. O30, O83
García, J. O12, P28
García, J.I: P161, P164
García, L. O46, P53, P55
García, N. O67, P161, P178
García, R.A. O57, P142
García, S. P24, P152
García-Bordejé, E. O35, P4
García-Diéguez, M. O51, P114, P115, P17
García-Muñoz, P. P5
García-Rodríguez, S. P50
García-Sánchez, A. P134
García-Sancho, C O25, P40
García-Trenco, A. P140
García-Vargas, J.M. P112
Garrido, M.A. P30, P31, P32, P36, P37
Garrido-Ceca, C.T. P109
Gasco, L. P161
Gascón, J. P91
Gatica, J.M. P61
Gayubo, A.G. O38, O44, P145, P149, P150
Gea, G. P56
Gheorghiu, C. C. O71, P169
Gil, A. P19
Gil, S. O20
Gilarranz, M.A. O16, P35
Goberna, C. P64
Gómez, A. P126
Gómez, D.M. P61
Gómez, G O36
Gómez, L. P139
Gómez, J.P. P144
Gómez, V. P9
Gómez-Hortigüela, L. O91
Gómez-Monedero, B. P112
Gómez-Sainero, L.M. P27, P67, P98
González, C. P45
González, F. P83
González, M.P. P141
González, O. P92
González, R. P151
González, R. O57
González-Carballo, J.M. P152
González-Carrazán, S. O47
González-Cobos, J. O27
González-Marcos, J.A. O2
González-Marcos, M.P. O34
González-Velasco, J.R O2, O60, P141, P16
Gorgojo, P. P99

Gracia, M.D.	P166, P167
Granollers, M.	P170
Grieken van, R.	O15, P6
Guerrero-Pérez, M.O.	O81, P125
Guerrero-Ramos, A.	P60
Guerrero-Ruiz, A.	O17, O42, P173, P29
Guil, J.M.	O34
Guil-López, R.	O28
Guilera, G.	O76
Guillén, N.	O4, P1, P2
Guillén-Villarejo, O.	O28
Gutiérrez, A.	P153
Gutiérrez, I.	PP58
Gutiérrez, L.	O3, P13, P130
Gutiérrez, M.	P77
Gutiérrez, N.	O59
Gutiérrez-Alonso, P.	O63
Gutiérrez-Ortiz, J.I.	O5, P102, P141, P20
Gutiérrez-Ortiz, M.A	P20, O34
Hanson, J.C.	P106, P105
Herguido, J.	P104, P110, P116, P120, P148
Hernández, S.	P75
Hernández, W.Y.	P138
Hernández-Alonso, M.D.	O85, P23, P24
Hernández-Rodríguez, M.	P79, P84
Hernández-Soto, M.C.	P103
Herrera, M.C.	O1, O51, P114, P115, P17
Herrerías, C.I.	O67, P161, P164
Hidalgo, M.C.	O86, P7, P8
Hidalgo-Carrillo, J.	P165
Holmen, A.	P152
Homs, N.	O37
Hungría, A.B.	O13, P59, P132
Iglesias, J.	P39
Illán-Gómez, M.J.	O80, P117, P118, P69
Infantes-Molina, A.	O52
Iris, M.L,	P2
Irún, O.	P148
Irusta, S.	O3, P9, P119
Ivanova, S.	O33, P78, P134
Ivars, F.	P75, P124
Izquierdo, J.F.	P170
Jana, P.	P73
Jardim, E.O	O31
Jensen, K.F.	O77
Jimare, M.T.	P176
Jiménez, P.	P25
Jiménez, V.	O59, P157
Jiménez-Borja, C.	P101
Jiménez-García, A.	P115
Jiménez-Gonzalez, C.	O5, P102
Jiménez- Jiménez, J.	P131
Jiménez-López, A.	O23, O52, P40, P44, P131, P137
Jiménez-Morales	P44
Jiménez-Sanchidrián, C.	O74, P144, P63, P80
Job, N.	O71
Jordá, J.L.	O53, O58, O76, P79, P84
Kapteijn, F.	P91
Kimmerle, B.	P122
Knowles, W.V.	O88
Kociak, M.	O73
Korili, S.A.	P19
Ladera, R.	O50
Laguna, O.H.	O32
Lahoz, R.	O62
Lahuerta, V.	P89
Lanao, E.	P154
Larrubia, M.A.	O1, O51, P114, P115, P17
Lasobras, J.	P148
Latorre, N.	O55, P31, P90, P100, P121
Lázaro, M.	P156
Lázaro, M.J.	O29, O83, P18, P86, P107, P108, P154
Leardini, F.	P64
Lederhos, C.	P81
Lenarda, M.	P131, P137
Lewandowska, A. E.	P129
Liédana, N.	P87
Linares, M.	O57
Llobet de, S.	P107, P108
Llorca, J.	O9, O14
Lobera, M.P.	O79
Lombardo, E.	P119
Lónyi, F.	P13
López, E.	P2, P15
López, M.I.	O74, P144, P63, P80
López-Cámara, A.	P105, P132

López-Fonseca, R. O5, P102, P141, P20
López-Granados, M O19, O26, P128, P172, P42, O25
López-Haro, M. O73, P136
López-Medina, R. O81, P125
López-Muñoz, M. J. O8, P25
López-Nieto, J.M O6, P75, P124
López-Pedrajas, S. P62
López-Peinado, A.J. P174
López-Prado, V. P113
López-Sánchez, B. P161
López-Sanz, J P174
López-Tenllado, F.J. O86
Losada, E. P166, P167
Lozano, D. O56, P68
Lozano-Torelli, J.B. P115
Lucas de, A. P97
Lucas-Consuegra de, A. O27
Lucena, R. O87
Luna, D. P166, P167, P62, P70, P71
Luque, R. O72, P166, P167, P70

Maina, S. P118
Maireles-Torres, P O23, O25, P40, P44
Makri, M. P101
Mallada, R. O78, P162
Mangalaraja, R.V. P155
Manikandan, D. P155
Marchena, M. O20
Marín, I. P162
Marín, P. P92
Marín, P. P45
Marinas, A. O18, O69, O86, P158, P165, P171
Marinas, J.M O18, O69, O72, O86, P158, P165, P166, P167, P171, P62, P70, P71
Mariscal, R. O19, O26, P128, P172, P42
Maroto-Valiente, A. P29
Márquez-Álvarez, C. P47, P74
Marrero, J. P131
Martín-Alonso, D. P42
Martín-Aranda, R.M. P174
Martín-Martínez, M. P27, P98
Martínez, A. O49, P140
Martínez, E. P126
Martínez, L.M. P49, P78, P135
Martínez, M. P156
Martínez-Arias, A. P105, P132
Martínez-Corbella, B. O34
Martínez-Hansen, V. O55, P90, P121
Martínez-Joaristi, A. P91
Martínez-Triguero, J. P66
Marugán, J. O15, P6
Matei, F. P101
Mateo, E. O62
Mateos-Pedrero, C. O42, O47
Mayoral, A. O62, O75, P67
Mayoral, J.A: O67, O78, P46, P161, P177, P164
Medina, F. O14, O65, P37, P51, P93
Mejía, J. P12
Melero, J. A. P39
Menéndez, M. O78, P110, P120, P148
Mérida-Robles, J.M. O23, P40
Mier, D. P149
Miguel-García, I. O56, O92
Miguel de, S. P117, P118
Mihályi, R.M. P13
Mikolajska, E. P129
Milán, A. P57
Milt, V.G. P3, P14
Miñambres, J.F P158
Miñana, A.C. P161, P164
Miranda, R.A. O65
Miró, E.E. O3, P3, P65, P82, P85, P123, P139
Mohedano, A.F. O11, P26
Molina, C.B. O7
Molina, R. P133
Molina-Mora, C. O27
Moliner, R. O29, P18, P86, P107, P108, P154
Monte-Caballero, M. P132
Montero, M.J. P83
Montes, M. O32, O54, O82, P21, P32, P37, P123
Montes-Morán, M.A. O64
Montes, V. O69
Monzón, A. O35, O54, O55, P30, P31, P32, P36, P37, P90, P100, P121, P176
Mora, M. O74, P144, P63, P80
Morales, G. P39
Morales, V. O57
Morales –de la Rosa, S. P127

Moreno, J.F.	P57
Moreno, S.	P133
Moreno-Tost, R.	O23, P40
Moretti, E.	P131, P137
Mota, N.	O41
Munuera, G.	P132
Muñoz, L.	P94
Muñoz, M.	P33
Muñoz-Murillo, A.	P76
Murcia, J.J	O86, P8
Murcia, S.	P7
Murillo, I.	P172
Murillo, M.B.	P56
Navajas, A.	O22
Navarro, M.T.	O58, P84
Navarro, M.	O62
Navarro, P.	P126
Navarro, P.	P21
Navarro, R.	P62
Navarro, R.M.	O41, P109, P106
Navas, J.	O70
Navascués, N.	P99, P139
Navío, J.A.	O86, P7, P8
Navlani, M.	P68
Nieto, E.	O28
Nieto, M.J.	P72
Núñez, P.	P131
Núñez, S.	P162
Oar-Arteta, B.	O44
Ochoa, C.	O24
Odriozola, J.A.	O32, O33, O40, P76, P78, P111, P133, P134, P135, P138
Ojeda, M.	O26, O50, P128, P152
Olea, D.	P132
Oliva, M.	O46, P53
Olivera, R.	O39, P120
Olmos, C.	P59, P61
Olsen, R.	P151, P163
Omar, S.	P98
Oportus, M.	O68, P163, P168
Oraá, S.	O32
Ordoñez, S.	P92
Ordóñez, S.	O89, P45,P58
Órfao, J.J.M.	P60, P29
Ortiz, B.	P83
Osa de la, A.R.	P94, P97
Osegueda, O.	P93
Otero, J.	O84
Ovejero, G.	O12, P28
Ouahbi, W.	O13
Pablos, C.	O15, P6
Palacios, A.	P116
Palma, J.	P6
Palma, S.	O40
Palomar, J.	P98
Palomares, A.E.	O10, O76, P4
Palomino, M.	O53, P66
Panagiotopoulou, P.	P157
Pardo, F.	P147
Parres, S.	O56, O80, P69
Pascual, R.	O8
Pastor, E.	O30, P156, O28, O83
Pastor, L.	O21, P160, P54
Pawelec, B.	O52
Pedro de, Z.M.	P26, P33
Pellegrin, E.	P57
Penkova, A.	P111
Peña, J.A.	P104, P116
Peña de la, V.A.	O24, P73
Peral, I.	O76
Perdigón, A.	P83
Pereda-Ayo, B.	O60, P16
Pereira, M.F.R.	P60, P29
Pérez, E.	P52
Pérez, E.	P87
Pérez, I.	P161
Pérez, O	P95
Pérez, Y.	P103
Pérez-Cadenas, M.	O17
Pérez-Dieste, V	P57
Pérez-Mayoral, E	P174
Pérez-Moreno, L.	P110, P120
Pérez-Omil, J.A.	O13
Pérez-Presas, P.	P50
Pérez-Rodríguez, S.	O83
Pérez-Uriarte, P	O48
Pesquera, C.	P83
Picasso, G.	P12
Pieta, I.S.	O1, O51, P114, P17
Pina, M.P.	P162
Pineda, A.	O72, P70
Pinilla, J.L.	P107
Pires, E.	P46, P161
Pizarro, A.H.	O7
Pizarro, P.	O36

Plana, C. O35
Planes, G.A. O30
Pliego, G. P34
Plou, F.J. O63
Plou, J. P104
Ponce, J. P33
Portela, R. O85, P23, P24
Prieto, J. P64

Quintanilla, A. O16, P38
Quiroga, M. P81
Quirós, M. O64

Ramírez, E. P170
Ramírez de la Piscina, P. O37
Ramis, G. O65
Ramos, R. P142
Ramos-Fernández, E.V. O21
Rasmussen, S.B. O85, P23
Reina, T.R. O33
Remiro, A. O38, O44
Remón, J. O46
Resasco, D. P176
Revilla, A. P25
Rey, F. O53, O58, O76, P66, P79, P84
Rey, L. O43
Reyes, P. O68, P163, P168
Reyes-Carmona, A. P137
Rico, V. O80, P2
Rico-Rancés, S. O31
Río del, E. P37, O54, P136
Riquelme, A. P6
Rivas de, B. O5, P102, P20
Rodríguez, A. O12, P28
Rodríguez, A. P162
Rodríguez, J.A. P106, P105
Rodríguez, J.J. O11, O16, O7, P26, P27, P33, P34, P35, P38, P67, P98
Rodríguez, J.L O30, P156, O28
Rodríguez, R. P45
Rodríguez, S. P12
Rodríguez-Castellón, E. O52, P131, P137
Rodríguez-Colinas, B. O63
Rodríguez-Izquierdo, J.M. O13
Rodríguez-Ramos, I. O17, O42, P173, P60, P92
Rodríguez-Reinoso, F. O31, P10, P11, P160, P22, P54

Roger, A.C. P49
Rojas, E. O81
Rojas, S. O50, P152
Roldán, L. O78, P46, P161
Roldán, R. P144
Román-Martínez, M.C. O71, P117, P118, P143, P169, P43
Romeo, E. O55, P31, P90, P100, P121, P176
Romero, A. O20, O59, P157, P159, P97
Romero, A. O90, P147
Romero, A. A. O72, P166, P167, P70
Romero, E. P95, P104, P116
Romero, S. P76
Romero-Sáez, M. O2
Romero-Salguero, F.J. O74, P144, P63, P80
Romero-Sarriá, F. O40, P111, P138
Rosas, J.M. O90, P147
Royo, C. O54, O55, P31, P90, P100, P121
Rubio, C. P87, P88
Rubio-Caballero, J.M. O23
Rubio-Marcos, F. O81, P48
Ruiz, E. O84
Ruiz, J. O46, P53, P55
Ruiz, J.R. O74, P144, P63, P80
Ruiz, P. O47
Ruiz-Martínez, J. O88
Rupprecther, G. O9

Sabater, M.J. O70, P66, P113
Sádaba, I. P42, O25
Salagre, P. O61, P175
Salinas-Martínez de Lecea, C. O71, O80, P169, P2, P69
Sampedro, C. P20
Sánchez, B. O85, P23, P24
Sánchez, C. P64
Sánchez, J.M. O84
Sánchez, P. O59, P112, P157, P97
Sánchez, T. O61
Sánchez-Silva, M.L. O59, P94
Sánchez-Vazquez, R. P39
San José-Alonso, D. P117, P118
Santafé-Valero, J. P161, P177
Santamaría, J. P9, P119, P162
Santamaría-González, J. O23, O25, P40, P44
Santos, A. O90, P147

Sanz, A.	O54
Sanz, O.	O82, P3, P21, P37, P123, P135
Sanz, O.	P32
Sanz, R.	P83
Sapountzi, F.	P101
Sastre, A.	P85
Sastre, G.	P79
Sauvanaud, L.	O45
Schmitz, D.	P161
Sebastián, D.	P154
Sebastián, V.	O77
Segarra, A.M.	O65, P51
Seoane, B.	P95
Sepúlveda-Escribano, A.	O21, O31, P10, P11, P160, P22, P54
Serra, J.M.	O79
Serra, R.M.	P14, P82
Serra-Crespo, P.	P91
Serrano, D.P.	O24, P73, O36, P142
Serrano, E.	O15
Serrano-Ruiz, J.C.	O21, P10, P160, P54
Si, R.	P106, P105
Simancas, R.	O58
Sierra, I.	P145, P146
Sierra, L	P47
Silvestre-Albero, A.	O31, P11, P22
Silvestre-Albero, J.	P11, P22
Simancas, R.	P8
Simón, E.	O90, P147
Soares, O.S.G.P.	P60
Soler, J.	P110, P120, P148
Solsona, B.	P124
Soria, M.A.	O42, O47, P92
Soria-Sánchez, M.	P29
Soriano, M.D.	O6
Sorribas, S.	P72
Soto, L.	P55
Sturm, M.	P174
Suárez, S.	O85, P23, P24
Such, I.	P69
Sueiras, J.	O65, P93
Suelves, I.	P107, P108, P154
Sun-Kou, M.R.	P12
Talón, A.	P131, P137
Téllez, C.	P72, P87, P88, P89, P91, P95, P96, P99
Terrés, E.	P77
Terreros, P.	P127
Tessinari, R.F.	O85
Thieuleux, C.	O42
Tichit, D.	O9, P30
Tiscornia, I.	P139
Torres, C.	O68, P163, P168
Torres, C.	O66
Torres, D.	P107, P108
Torres, M.	P77
Trasobares, S.	O73
Trauwein, G.	P143, P43
Topp, K.-D.	P151
Ubieto, T.	O55
Ulla, M.A.	P3, P14, P130
Urakawa, A.	O9, P36, P122
Urbano, F.J.	O18, O69, O86, P158, P165, P171
Urbiztondo, M.	P162
Uriel, S.	P88
Urrego, S.	P47
Utrilla, R.	P107, P108
Valencia, M.	P2
Valencia, S.	O53, P66, P103
Valero, M. J.	P64
Valiente, A.	P53
Valle, B.	O38, O44
Vallet, A.	O12, P28
Valverde, J.L.	O20, O27, O59, P101, P112, P157, P159, P94, P97
Valyon, J.	P13
Vaquero, F.	P6
Vayenas, C.G.	P101
Vázquez, I.	P124
Vega, D.	P162
Velamazán, N.	O58, P84
Velasco, I.	O82, P32
Vera, C.	P81
Vera, E.	O8
Vicente, J.	O38, O44
Vidal, H.	P61
Vidal-Moya, J.A.	O58, P79, P84
Vila, F.	O19, P172, P42
Vilella, J.	P118
Villalba, I.	P161
Villén, M.	O1
Vogt, E.T.C.	O88
Weckhuysen, B.M.	O88

Yaluris, G. O45
Yang, J. P152
Yang, Y. O24
Yermán, L. O37
Yoshida, K. O73

Zanuttini, M.A. P14
Zazo, J.A. P34
Zhou, G. P105
Zornoza, B. P72, P91

Organiza

Universidad Zaragoza

1542

INSTITUTO DE CARBOQUIMICA

SECAT

Patrocinadores

GOBIERNO DE ESPAÑA

MINISTERIO DE CIENCIA E INNOVACIÓN

GOBIERNO DE ARAGON

Colaboradores

CEPSA

REPSOL

Participante

PID Eng&Tech

www.pidengtech.com