LIBRO DE ABSTRACTS

SECAT 2021

Nuevos Retos de la Catálisis en Química, Medio ambiente y Energía

VALENCIA

18-20 OCTUBRE 2021

SECAT
SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CATÁLISIS

Comunicaciones Orales 1. Biocatálisis, Electrocatálisis y Fotocatálisis I
Lunes 18/10/2021 Hora: 12:10h – 13:30h (Paraninfo)

CO-001
PHOTO-THERMOCATALYTIC CO_2 METHANATION OVER RU/TIO$_2$ AND RU/CEO$_2$

Tema: T10. Biocatálisis, Electrocatálisis y Fotocatálisis.

M. Imizcoz[1], I. Pellejero[1], A. Navajas[1], L. M. Gandía[1]
1 INAMAT[2] Institute for Advanced Materials and Mathematics, Universidad Pública de Navarra, Edificio Jerónimo de Ayanz, Campus Arrosadía, 31006 Pamplona
e.mail: ***mikel.imizcoz@unavarra.es***

The urgent need to mitigate the anthropogenic CO_2 emissions responsible of the greenhouse effect and the climate change, has grown the interest in developing technologies for the capture and utilization of this gas. In this context, some well-known chemical reactions that use CO_2 as reactant have undergone a revival due to its potential for the obtainment of synthetic fuels and platform molecules from a waste such as carbon dioxide. This is the case of the Sabatier reaction, in which CO_2 reacts with H_2 to form a CH_4 in the presence of a heterogeneous catalysts. However, this reaction needs temperatures between 250 and 300 ºC to be initiated and presents problems of selectivity at high temperatures. For this reason, much effort is now placed in the search of catalyst that could drive this reaction in gentle conditions, taking advantage of the energy provided by sun to partially or entirely initiate and power the chemical reaction. These materials known as photocatalysts or photo-thermocatalysts have gain interest in the recent years as a potential relevant tool in the transition to a neutral-carbon economy.
In this work, we have prepared metallic ruthenium nanoparticles deposited on semiconductor oxides. These materials have great potential to be excellent catalysts for the photothermal Sabatier reaction, due to its well-known activity in the thermocatalytic process and its strong broadband optical absorption. In this case, 2%Ru/TiO_2 and 2%Ru/CeO_2 materials have been prepared using a reported method that employs γ-aminobutyric acid (ABA) to control the nanoparticle size. The presence of supports that strongly absorb UV radiation, such as TiO_2 and CeO_2 was hypothesized to synergistically improve the activity of the catalysts when it was irradiated. In addition, the basic nature of CeO_2 could be an advantage to adsorb CO_2 molecules. During the deposition procedure $NaBH_4$ was added in order to reduce all the ruthenium to Ru^0, which is widely believed to be the active centre where the hydrogenation reaction takes place.

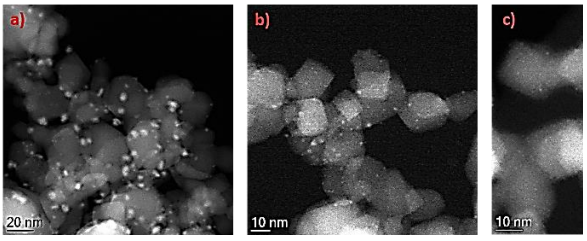


Figure 1: TEM micrographs of 2%Ru/TiO_2 materials prepared adding increasing amounts of ABA. a) ABA/Ru ratio of 0, b) ABA/Ru ratio of 1 and c) ABA/Ru ratio of 8.

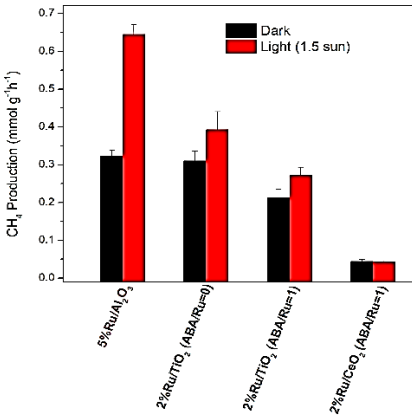


Figure 2: CH_4 production of the prepared materials. Reaction conditions: 150ºC, 1.5 suns, continuous flow of 5 sccm of CO_2, H_2 and N_2 (1:4:0.6).

A complete characterization of the materials is currently being done, however the STEM images obtained by the moment seem to show well distributed Ru nanoparticles over the

TiO_2 support, which are bigger in size when less amount of ABA is added, as can be seen in Figure 1. The presence of aminoacid has been confirmed by FTIR spectroscopy, and the BET areas of the prepared materials do not significantly differ to those of the bare supports. Finally, part of the prepared materials have undergone catalytic tests at mild conditions in order to compare their activity with and without light irradiation and to sift any outstanding material. As can be seen in Figure 2, all Ru/TiO_2 materials have improved their activities under irradiation, although they are very small and lower than that of the commercial catalyst ($5\%Ru/Al_2O_3$) used to compare.

For the near future new catalytic tests at slightly stronger conditions are schedule to complete the study of all the prepared materials, and also to see the effect of the *in situ* activation of the catalyst before the reaction.

Acknowledgments:
Financial support from the Spanish Agencia Estatal de Investigación (grant PID2019-106687RJ-I00/AEI/ 10.13039/501100011033) and the Gobierno de Navarra (grant PC091-092 FOREST2+) is gratefully acknowledged. The Spanish Ministry of Science, Innovation and Universities is also thanked for the predoctoral grant FPU Grant 18/01877 awarded to Mikel Imizcoz

CO-002

MEJORA DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE ELECTRODOS MEDIANTE INCLUSIÓN DE GRAFENO EN FIELTROS DE BATERÍAS DE FLUJO

Tema: T10. Biocatálisis, Electrocatálisis y Fotocatálisis.

A. J. Molina Serrano[1], J. M. Luque Centeno[1], C. Alegre[1], D. Sebastián[1], F. Carrasco[2], M. J. Lázaro[1]
1 Instituto de Carboquímica-CSIC. C. Miguel Luesma Castán, 4 50018, Zaragoza
2 Facultad de Ciencias, Universidad de Granada-UGR. Avenida de Fuente Nueva, sn, 18071, Granada
amolina@icb.csic.es

Las baterías de flujo rédox (RFB) se han postulado en los últimos años como unas de las tecnologías más prometedoras para el almacenamiento de energía a gran escala debido a su diseño modular que favorece el escalado y el diseño separado de energía y potencia. Los electrodos de las RFB contribuyen al rendimiento de la batería condicionando la densidad de potencia y la eficiencia energética, pues es sobre la superficie electroactiva de éstos, y gracias a su capacidad de transporte electrónico, donde se lleva a cabo la reacción electrocatalítica. Además, el uso de especies de vanadio en los dos electrolitos presenta unas ventajas únicas como son: la eliminación de la contaminación cruzada debida a la difusión de iones a través de la membrana, un tiempo de respuesta corto y una vida útil prolongada.

En este trabajo se ha llevado a cabo la modificación de fieltros comerciales de carbono de poliacrilonitrilo (PAN) carbonizado (GFD 4.6 IW1) suministrados por Sigracell, con el fin de mejorar sus propiedades como electrodos, que actualmente son los más empleados a gran escala en la fabricación de baterías de flujo redox. Para ello se ha diseñado un método de modificación de la superficie del fieltro con óxido de grafeno (GO) y polietilenglicol (PEG), seguido de una pirolisis en atmósfera inerte. Se ha estudiado la influencia del contenido en GO mediante una deposición progresiva de distintas cantidades de GO y PEG. El objetivo de la modificación con GO y PEG es el de obtener una superficie funcionalizada con oxígeno gracias al poder oxidante del PEG y aumentar la actividad catalítica de los fieltros hacia las reacciones de reducción y oxidación del vanadio, por acción del óxido de grafeno.

La caracterización físico-química de los materiales ha sido llevada a cabo por análisis elemental, difracción de rayos-X (XRD), espectroscopía Raman, espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Así mismo, la actividad electrocatalítica de los fieltros se ha determinado en una celda de tres electrodos, empleando el fieltro como electrodo de trabajo, un electrodo de referencia de Ag/AgCl (3 M KCl) y una barra de grafito como contraelectrodo. Las medidas se han realizado empleando un electrolito con concentración 0,05 M de $VOSO_4$ en medio ácido. Los fieltros con mejores prestaciones se han ensayado en una celda completa, prototipo de batería RFB de vanadio. Los fieltros de carbono funcionalizados con grafeno y oxígeno, presentan una disminución del sobrepotencial necesario (figura 1) para las reacciones de oxidación y reducción, tanto en el electrodo negativo (V^{2+}/V^{3+}) como en el positivo (VO^{2+}/VO_2^{+}), en comparación con el fieltro sin modificar, mejorando así la eficiencia de la batería.

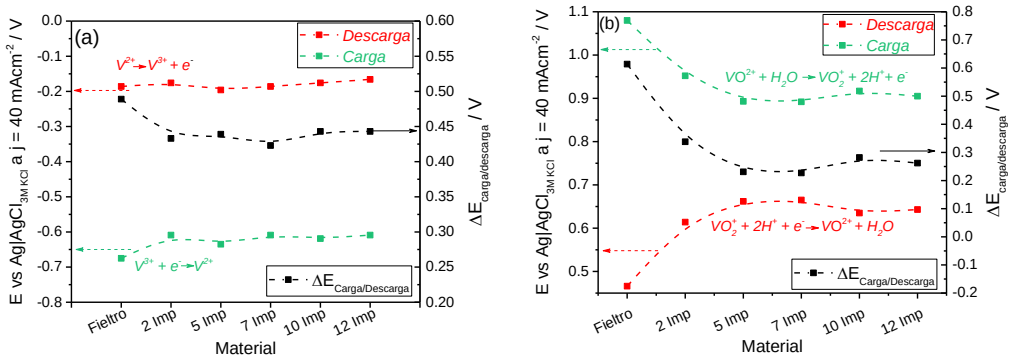


Figura 1- *Potencial a una densidad de corriente de ±40 mAcm^{-2} (oxidación/reducción) y diferencia de potencial para la reacción de carga con respecto a la descarga para fieltros con diferentes impregnaciones para el par (a) V^{2+}/V^{3+}) y para (b) VO^{2+}/VO_2^+. Determinado por voltamperometría cíclica a 5 mV/s en disolución acuosa de $VOSO_4$ 0,05 M en H_2SO_4 1 M.*

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación del Consejo Superior de Investigaciones Científicas al proyecto PTI Flowbat. Además, se agradece la financiación del Gobierno de Aragón al grupo de investigación T06_17R.

CO-003

COMPOSITES BASADOS EN CARBONO DOPADO CON NITRÓGENO Y METALES NO PRECIOSOS COMO ELECTROCATALIZADORES PARA PILAS DE COMBUSTIBLE REGENERATIVAS EN UNA UNIDAD

Tema: T10. Biocatálisis, Electrocatálisis y Fotocatálisis.

J. Cebollada[1], D. Sebastián[2], M.J. Lázaro[2], M.V. Martínez-Huerta[1]

1 Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Marie Curie 2, Cantoblanco, 28049, Madrid, España
2 Instituto de Carboquímica, CSIC, Miguel Luesma Castán, 50018, Zaragoza, España
mmartinez@icp.csic.es

En los últimos años, las energías renovables han cobrado un papel esencial en el desarrollo tecnológico para satisfacer la demanda energética creciente y sustituir a los combustibles fósiles. Al mismo tiempo, han surgido nuevos retos para poder implementar estas vías de obtención de energía limpia, la incógnita de cómo almacenar a largo plazo la energía renovable que se obtiene de manera intermitente ha favorecido el desarrollo de pilas de combustible, electrolizadores o pilas regenerativas en una unidad (URFC) para utilizar el hidrógeno como un vector energético. Estas últimas se pueden utilizar tanto para la producción de energía eléctrica como para la generación de hidrógeno adaptándose a las necesidades energéticas de la red eléctrica. Los estudios más recientes utilizando una membrana de intercambio aniónico como electrolito, han abierto un abanico de posibilidades a la hora de sintetizar nuevos catalizadores sustituyendo los metales nobles, como el Pt, Ir o Ru, por otros metales de transición más baratos combinándolos con materiales de carbono, como nanotubos o grafeno, óxidos metálicos o estructuras organometálicas (MOFs).

Este trabajo se centra en el desarrollo de electrocatalizadores bifuncionales libres de metales nobles, para el electrodo de oxígeno de una URFC alcalina, donde tienen lugar las reacciones de evolución (OER) y reducción (ORR) de oxígeno, las cuales poseen una cinética de reacción lenta. Se han preparado composites basados en metales no preciosos de Co, Fe, Mn, Ni y Zn y nanoestructuras carbonosas dopadas con nitrógeno, obtenidas a partir de precursores poliméricos.

La elaboración de los catalizadores se basa en la coordinación de los distintos metales con los monómeros a través de los grupos funcionales que poseen y formar un compuesto de coordinación en disolución. A continuación, se procede a la polimerización de los ligandos para generar un polímero que atrape a los metales en su interior. Este "encapsulamiento" del metal permite protegerlo durante las reacciones electroquímicas y mantenerlo más estable. Tras una carbonización previa a baja temperatura, se realiza una pirólisis a altas temperaturas para formar el composite activo y estable en la ORR y OER.

Para la caracterización se ha utilizado la microscopía electrónica de transmisión (TEM) para determinar la morfología de los materiales carbonosos y las partículas metálicas; espectroscopía fotolectrónica de rayos X (XPS) para determinar la composición y el estado químico superficial, difracción de rayos X (XRD) para determinar las fases cristalinas que se encuentran en los distintos composites en las que se ha observado dependiendo del catalizador fases metálicas y óxidos metálicos; análisis químico (ICP-MS); y análisis químico elemental. Por otro lado, se han realizado ensayos en una celda electroquímica de tres electrodos en NaOH 0.1 M, utilizando un electrodo de disco rotatorio como electrodo de trabajo, para estudiar su actividad en las reacciones de reducción y evolución de oxígeno.

Las medidas electroquímicas realizadas muestran en la gran mayoría de los casos una mejora en la actividad del catalizador respecto al polímero pirolizado sin metales. En la ORR, la adición de metal al polímero mejora el potencial onset en hasta 100 mV, al igual que la corriente limite obtenida un aumento en la eficiencia de la reacción de 4 electrones. Los catalizadores con Fe, Mn y Co resultan ser los más prometedores, siendo el de Co el que mejores características reúne. En el caso de la OER, algunos de los composites no

son activos y otros sufren la degradación de los altos potenciales que se aplican. De nuevo el catalizador de Co es el que más se aproxima al estándar de óxido de Iridio.

Agradecimientos
Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (MCIU) y FEDER a través del proyecto HIBRIPEM ENE2017-83976-C2-1-R. J.C. agradece además al Ministerio la concesión de sus contratos FPI.

CO-004

R_2MNRUO_7 PYROCHLORES AS STABLE AND EFFICIENT ELECTROCATALYST FOR OXYGEN EVOLUTION REACTION IN ACID MEDIA

Tema: T10. Biocatálisis, Electrocatálisis y Fotocatálisis.

D. Galyamin[1], I. Rodríguez[1], M. A. Salam[2], J. Torrero[3], L. Pascual[4], M. Mokhtar[2], D.G. Sánchez[3], A. Gago[3], M.A. Peña[1], M. Retuerto[1], S. Rojas[1]

1 Grupo de Energía y Química Sostenibles, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/Marie Curie 2, 28049, Madrid, Spain.2
2 Department of Chemistry, Faculty of Science, King Abdulaziz University, P.O Box 80200, Jeddah 21589, Saudi Arabia, 3 German Aerospace Center (DLR), Institute of Engineering Thermodynamics, Pfaffenwaldring 38-40, 70569, Stuttgart, Germany, 4 Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/Marie Curie 2, 28049, Madrid, Spain.2. dmitry.galyamin@csic.es

Water electrolysis plays a crucial role in the energy transition from carbonized to green economy. Electrochemical water splitting comprises two half reactions: hydrogen evolution reaction (HER; in acid: $4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2$) and oxygen evolution reaction (OER; in acid: $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$). The energy created by renewables during low energy demand periods can be used to generate H_2 by this reaction which could be used for future re-electrification in highly power demand periods. Electrolyzers are a key electrocatalytic technology for this purpose. In these devices, OER occurs in the anode while HER occurs in the cathode. Thermodynamically, 1.23V should be applied in this reaction between the anode and cathode. However, the process is under kinetic control, so potential must be driven away from the equilibrium. The value of the overpotential depends mainly on the nature of the electrocatalysts at which the reaction takes place. OER results in higher overpotentials than HER, therefore, more efforts are focused on the development of catalysts for the OER. The most active electrocatalysts for OER are based on Ir and Ru oxides, which are very expensive and scarce. In order to decrease their loading, mixed oxides have been studied as an alternative. Among others, perovskites or spinels structures with low content of precious metals have been reported to achieve high OER activity, but usually poor durability.

In this work we study the catalytic performance of pyrochlore oxides with general formula R_2MnRuO_7 where R is a rare-earth metal and 50% of the Ru atoms in the B position have been replaced by Mn. Pure R_2MnRuO_7 (R = Y, Tb, Dy and Ho) oxides were prepared by citrate method applying thermal treatments at 900ºC under pure oxygen (either at atmospheric pressure or at 200 bar, depending on R). The catalysts have thoroughly characterized by several techniques including XRD, XPS, IL-TEM and electrochemical techniques. The OER performance has been evaluated using the RRDE approach in 0.1 M $HClO_4$. The obtained pyrochlores display very high OER activity, especially Y_2MnRuO_7, recording a potential of 1.557 V to achieve 10 mA/cm^2_{geom}, which is among the lowest values reported in the literature. In addition, the catalyst displays exceptional high durability, with only a minor activity loss after 2000 cycles in the OER, which is a remarkable observation in view that other Ru oxides such as $SrRuO_3$ only last 2 cycles and up to 50 cycles for $Sr_{1-x}Na_xRuO_3$.

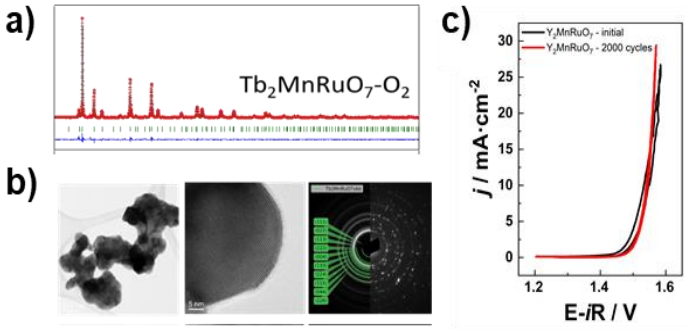


Figure 1: a) XRD (Rietveld Refinement), b) TEM/SAED of Tb_2MnRuO_7 and c) 1st and 2000th OER cycles for Y_2MnRuO_7 recorded at 10 mVs^{-1} and 0.1 M $HClO_4$.

Acknowledgement. We acknowledge PROMET-H2 project. This project has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under grant agreement No 862253. We acknowledge financial support from the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO) for the project ENE2016-77055-C3-3-R, and the Ministry of Innovation and Universities (MICIUN) for the projects PID2019-103967RJ-I00 and Ramón y Cajal contract (RyC2019-026521). The Deputyship for Research & Innovation, Ministry of Education of Saudi Arabia is acknowledged for funding this research work through the project number 341. M.R thanks L´Oréal-UNESCO for a "For Women in Science" Fellowship.

Comunicaciones Orales 2. Preparación de catalizadores I
Lunes 18/10/2021 Hora: 11:30h – 13:30h (Salón de actos)

CO-005

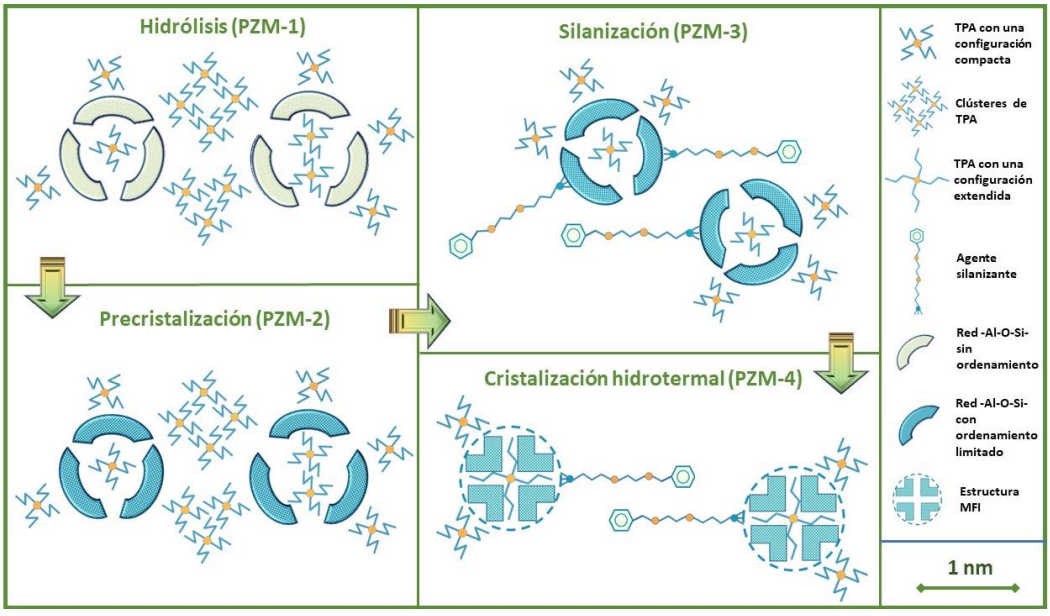
FORMACIÓN Y EVOLUCIÓN DE EMBRIONES ZEOLÍTICOS DURANTE LA SÍNTESIS DE ZEOLITA ZSM-5 CON POROSIDAD JERARQUIZADA

Tema: T1. Preparación de catalizadores.

M. Alonso-Doncel[1], A. Peral[2], C. Ochoa-Hernández[3], R. Sanz[2] and D. P. Serrano[1,2]
1 IMDEA Energía, Avda. Ramón de la Sagra, 3, E28935, Móstoles, Madrid, España
2 Grupo de Ingeniería Química y Ambiental, ESCET, Universidad Rey Juan Carlos, c/Tulipán s/n, E28933, Móstoles, Madrid, España.
3 Department of Heterogeneous Catalysis, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D45470, Mülheim an der Ruhr, Alemania.
mar.alonso@urjc.es

A pesar de los numerosos esfuerzos de investigación realizados en el pasado para resolver los mecanismos de nucleación y cristalización de los materiales zeolíticos, son pocos los artículos publicados a este respecto cuyo objetivo sea el mecanismo de formación de zeolitas de porosidad jerarquizada. Por tanto, este trabajo se centra en la recuperación y caracterización de zeolitas embrionarias obtenidas durante el proceso de síntesis de zeolitas ZSM-5 de porosidad jerarquizada mediante el método de cristalización de núcleos silanizados. Para ello, se ha llevado a cabo un análisis detallado de las propiedades fisicoquímicas de cuatro muestras amorfas a los rayos X (PZM-1, PZM-2, PZM-3 y PZM-4), recuperadas en las diferentes etapas del procedimiento de síntesis. De esta manera, la muestra PZM-1 fue recuperada tras la hidrólisis de los precursores de silicio y aluminio; la muestra PZM-2 se recuperó tras la precristalización del gel de síntesis durante 20 horas a 90ºC; la muestra PZM-3 se obtuvo tras la silanización a 90ºC durante 6 horas, empleando N-(2-N-bencilaminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano como agente silanizante; y finalmente, la muestra PZM-4 fue recuperada después de la cristalización hidrotermal del gel de síntesis a 170ºC durante 1 día a presión autógena en un reactor autoclave.

La caracterización de estos materiales mediante una amplia variedad de técnicas instrumentales, incluidos ensayos catalíticos de craqueo de polietileno de baja densidad, indica la formación de embriones zeolíticos en las etapas iniciales de preparación del gel, que van evolucionando a lo largo del proceso de cristalización, tal y como se muestra en la Figura 1. La configuración propuesta para los embriones zeolíticos unifica planteamientos anteriores aparentemente



opuestos: moléculas de TPA^+ encapsuladas en partículas sub-coloidales frente a estructuras *core/shell* (SiO_2/TPA^+).

Figura 1. Esquema idealizado de la evolución de zeolitas ZSM-5 embrionarias a lo largo del proceso de síntesis.

El avance del proceso de cristalización conlleva un incremento paulatino del grado de condensación de la red de especies de aluminosilicatos. Después de un día de cristalización hidrotermal, se detecta la presencia de moléculas de TPA^+ encapsuladas dentro de las intersecciones de canales zeolíticos, pudiendo considerar a este material (PZM-4) como el que contiene verdaderos núcleos zeolíticos. La prolongación del tratamiento hidrotérmico provoca la formación de la zeolita ZSM-5 con porosidad jerarquizada mediante una combinación de procesos de zeolitización y agregación de nanounidades.

CO-006

NEW Cu-BASED METAL ORGANIC FRAMEWORKS AS EFFICIENT WATER SPLITTING PHOTOCATALYSTS

Tema: T1. Preparación de catalizadores.

C. Biglione[1], P. Salcedo[1], M. Cabrero-Antonino[2], S, Navalón[2], H. García[2], P. Horcajada[1]
1 IMDEA Energy, Advanced Porous Materials Unit (APMU), Avda. Ramón de la Sagra 3, E-28935 Móstoles, Madrid, Spain.
2 Departamento de Química and Instituto de Tecnología Química (CSIC-UPV), Universitat Politècnica de València, C/Camino de Vera s/n, 46022, Valencia, Spain.
Catalina.biglione@imdea.org

Nowadays, there is a great urgency to develop clean and sustainable energy to face energy crisis and environmental concerns. In the last decades, great efforts have been made to produce alternative energies and/or energy vectors (e.g. hydrogen, biomass, wind, biofuels, among others). In consequence, water splitting has emerged as an appealing technology to produce hydrogen under mild condition since it presents several advantages. In this sense, water splitting can be powered by clean energy created by renewable sources. In order to reduce the overpotential and increase the current density, a catalyst should be employed. In particular, photocatalysts have gained attention because they are capable of harvesting sun light in order to produce the water splitting. These photocatalysts must present high catalytic activity, long-term stability, and photoelectric properties.
In this context, metal organic frameworks (MOFs) have become promising photocatalysts for water splitting. These 3D crystalline porous materials, based on inorganic units linked by organic polycomplexant ligands, present an exceptional porosity (up to 6000 $m^2 \cdot g^{-1}$) and well-defined structures that can be easily tuned (both in composition and topology), being possible to adjust their properties as a function of the desire application. Furthermore, they can provide high density of actives sites for catalysis.
In the present work, we developed two novel MOF structures based on copper and a photoactive pyrene phosphonate derivative as ligand. It is well-known that Cu-based MOFs generally show potential in Hydrogen Evolution Reaction (HER). In addition, phosphonated pyrene ligands present promising features such as high electron density and ability to absorb radiation for providing MOFs with electro/photoactive properties. The 3D Cu-based phases, named IEF-8 and IEF-9 (IEF stands for IMDEA Energy Frameworks; Figure 1) were solvothermally synthesized and fully characterized by a large panel of techniques (P-XRD, TGA, FT-IR, UV-Vis, etc). Both materials are thermally stable up to 300ºC. Furthermore, these materials were structurally stable in different organic solvents (e.g. DMF, THF, toluene, ACN, hexane). Their potential as photocatalysts in HER and overall water splitting was assessed, achieving a catalytic activity of around 1800 µmol/g_{cat} in 22 h for HER. More importantly, they demonstrated a good cyclability.

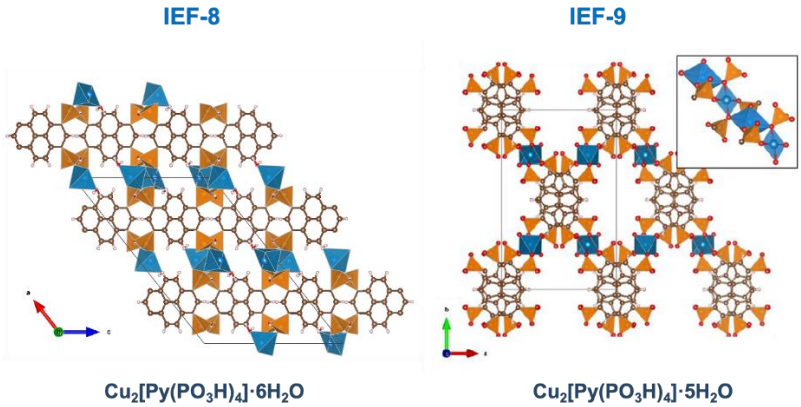


Figure 1
Crystal structures and chemical formula of IEF-8 (left) and IEF-9 (right). Copper, phosphorous, carbon and hydrogen atoms are represented in orange, blue, brown, and white, respectively.

Aknowledgments

The authors thank M-ERANET for the funding of C-MOF. CELL project and Ramón Areces Foundation for H+MOFs project.

CO-007

PREPARACIÓN SOSTENIBLE DE MOFS CON POROSIDAD JERARQUIZADA Y SU CAPACIDAD PARA ELIMINAR BISFENOL A DE DISOLUCIONES ACUOSAS

Tema: T1. Preparación de catalizadores.

M. A. Molina [1], **N. Redwan Habib** [1,2], **I. Díaz** [1], **Rosa M. Blanco** [1] **y M. Sánchez-Sánchez** [1]
1 Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, c/ Marie Curie 2, 28049 Madrid, España
2 Departamento de Química, Universidad de Haramaya, Haramaya, Etiopía
asuncion.molina@csic.es

Los MOFs (del inglés Metal-Organic Framework) son una familia de materiales porosos con amplias y prometedoras posibilidades en numerosas aplicaciones, entre las que se incluye la catálisis heterogénea, dado que puede diseñarse a la carta prácticamente cualquier centro. Al igual que otros catalizadores microporosos, la difusión limitada de reactivos y productos es un inconveniente endémico también en los MOFs. Para afrontarlo, el uso de MOFs nanocristalinos es una alternativa probada, que además suele ir acompañada de mejoras en la sostenibilidad del procedimiento de síntesis (temperatura ambiente, agua como disolvente, etc.).

Este trabajo va un paso más allá, añadiendo mesoporosidad inducida por tensioactivos a la nanocristalinidad de estos materiales. Como prueba de concepto, se seleccionaron el NH_2-MIL-53(Al) como MOF nanocristalino preparado de forma sostenible, y el bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTABr) como surfactante catiónico. El sistema MOF está formado por una precipitación masiva y prácticamente instantánea que atrapa al surfactante (muestra S1). El simple lavado con etanol a temperatura ambiente conduce a un material nanocristalino, que contiene una notable mesoporosidad intercristalina (muestra S1EtOH). El trabajo incluye la caracterización por difracción de rayos X, análisis termogravimétrico, microscopía electrónica de transmisión e isotermas de adsorción/desorción de N_2 a -196 ºC (Figura 1). El NH_2-MIL-53(Al) de porosidad jerarquizada es capaz de eliminar eficazmente el bisfenol A (BPA) de soluciones acuosas (más del 90% en solo 10 minutos y a temperatura ambiente), duplicando la capacidad de eliminación dada por su homólogo nanocristalino preparado en ausencia de tensioactivo (muestra S0). Resultados preliminares sugieren que la mesoporosidad generada podría resultar adecuada para la inmovilización de enzimas.

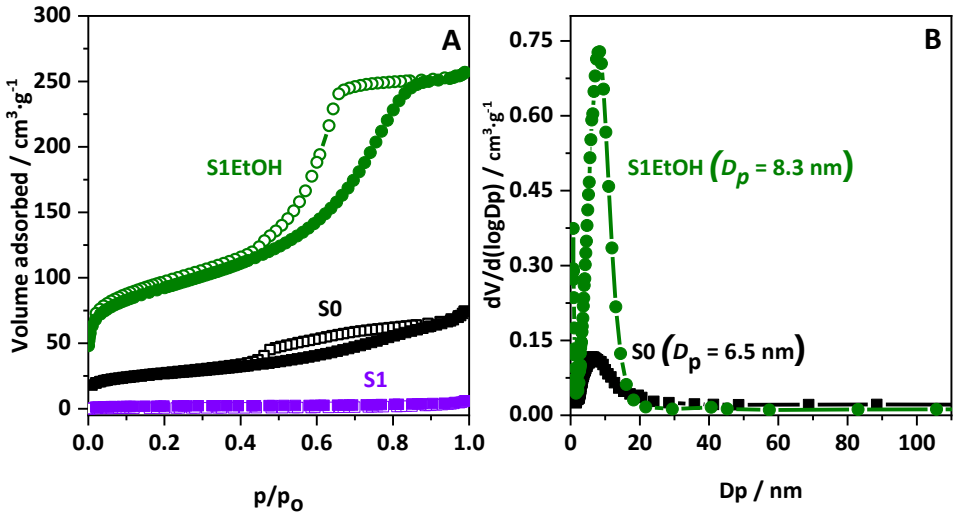


Figura 1 - (A) Isotermas de adsorción / desorción de N_2 a -196 ºC de las muestras NH_2-MIL-53(Al) sin surfactante (S0), con surfactante antes (S1) y después (S1EtOH) de lavarase con etanol. **(B)** Distribución de tamaño de poro de la rama de adsorción de las muestras S0 y S1EtOH.

Este trabajo ha sido financiado por el CSIC (2019AEP076). M.A.M. agradece al MINECO su contrato de predoctoral BES-2017-082077. Los autores agradecen a la red CYTED-LIDA. N.R.H. e I.D. agradecen al CSIC la financiación a través de los proyecto I-COOPA-2019 (COOPA20376) y M.S.S al proyecto I-COOPA-2018 (COOPA20271).

CO-008

TOWARDS THE GENERATION OF HIERARCHICAL POROSITY IN ZEOLITE OMEGA BY POST-SYNTHESIS ALKALINE TREATMENT IN THE PRESENCE OF THE CATIONIC SURFACTANT CTA^+

Temas: T1. Preparación de catalizadores.

A. Mekki[1], B. Boukoussa[1,2], M. Grande-Casas[3], M. Sánchez-Sánchez[3] and J. Pérez-Pariente[3]
1 Département de Génie des Matériaux, Faculté de Chimie, Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf, El-Mnaouer, BP 1505, Oran, Algeria
2 Laboratoire de Chimie des Matériaux L.C.M, Université Oran1 Ahmed Ben Bella, El-Mnaouer, BP 1524, 31000 Oran, Algeria
3 Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP), CSIC, C/ Marie Curie, s/n, 28049 Madrid, Spain
E-mail: manuel.sanchez@icp.csic.es

The industrial interest of zeolites lies, among other properties, in their uniform microporosity and in the conformation of their catalytic centers imposed by the corresponding crystalline structure. Paradoxically, the microporosity of zeolites also becomes their main limitation to their industrial applications, due to the diffusional problems of reactants and products. The generation of mesoporosity to lead hierarchically porous zeolites maintaining both part of their microporosity and the intrinsic catalytic activity of their centers continues being a challenge. In this sense, one of the most successful strategies for generating hierarchical zeolites has been the post-synthesis thermal treatment with the cationic cetyltrimethylammonium (CTA^+) surfactant under alkaline conditions, particularly effective for large-pore zeolites, such as Y (FAU) and beta (BEA).

This work addresses some preliminary results on the application of this methodology to zeolite omega. Unlike the 3-D pore systems found in zeolites Y and beta, the large-pore omega (MAZ) just possesses 12R channels along [001] and also two different types of 8R pores, also along [001]. Therefore, it is expected that this structure presents more diffusional problems. In any case, the achievement of hierarchically-porous zeolite omega is of interest, at least in an academic context, especially when compared with other large-pore zeolites with higher channel dimensionality. Moreover, the as-synthesized zeolite omega has a Si/Al ratio of *ca.* 4-4.5, which is far from the Si/Al ratio at which the methodology is effective (15-25), so an acidic dealumination treatment is essential as a previous step of the post-synthesis alkaline-surfactant treatment.

The successfully prepared zeolite omega, following a reported procedure, was systematically treated with HCl aqueous solutions at different concentrations: 1.0, 1.5 and 2.0 M. Chemical analyses corroborated the partial dealumination of the zeolite, from Si/Al ratio of 4.5 to 8.3, 9.6 and 14.7, respectively, which was qualitatively corroborated by the shift of the O–T–O asymmetric stretching vibration in the FTIR spectra. Any of these dealuminated omega was treated with aqueous solutions of either NaOH or NH_4OH, at either 110 or 150 ºC, and in the presence of the surfactant CTABr. Thermogravimetric analyses confirmed the presence of the CTA^+ in the resultant samples, especially when treated in the NH_4OH media. Indeed, the isotherms of these calcined samples shows significant mesoporosity. Unfortunately, the low-angle X-ray diffraction patterns of the samples treated with ammonia showed relatively sharp peaks at a 2Θ position that perfectly matches with the mesopores templated by CTA micelles. The presence of such low angle peaks suggests that these alkaline conditions induce the formation of MCM-41-like phase as segregated phase of the still-detected zeolite omega. Conversely, the samples treated with NaOH possesses scarce amount of surfactant (by TGA), a broader low-angle XRD peak and more modest mesoporosity (by N2 isotherms at -196 ºC); in other words, the existence of segregated MCM-41-like phase is discarded.

These omega-based materials were tested in the isomerization/disproportionation of m-xylene, which is catalyzed by acid centers and whose selectivity gives valuable information on the hierarchically porous nature of the samples. In good agreement to the interpretation given to the multi-technique physicochemical characterization, the omega samples treated with ammonia gave slightly lower conversion of m-xylene than the pristine zeolite omega,

and did not change the selectivity, supporting the existence of a mixture of phases omega and mesoporous (alumino)silicate, as it is not expected any catalytic activity for the latter. On the contrary, the omega samples having certain mesoporosity induced by NaOH treatment gave a conversion according to their microporosity and, more importantly, increased the selectivity to disproportionation of m-xylene, which requires larger void volumes due to its bimolecular pathway, with respect that given by the original omega. It suggests the existence of slight mesoporosity, although probably not induced by surfactants.

More severe dealumination treatments are currently under investigation, in order to optimize the Si/Al ratio in zeolite omega for an efficient induction of mesoporosity by cations CTA+ under alkaline (either NH4OH or NaOH) treatments.

A.M. and B.B. acknowledge financial support from DGRSDT. Agencia Estatal de Investigación (AEI) is acknowledged for funding through project PID019-107968RB-I00.

CO-009

THE EXSOLUTION METHOD: ANCHORING METALLIC NANOPARTICLES TO THE OXIDE SUPPORT WITH ENHANCED SINTERING RESISTANCE

Temas: T1. Preparación de catalizadores.

A. J. Carrillo[1*], J. M. Serra[1]
1 Instituto de Tecnología Química (Universitat Politècnica de València – Consejo Superior de Investigaciones Científicas), Av. Los Naranjos, s/n, 46022 Valencia, Spain.
** Autor que realizará la presentación.alcardel@itq.upv.es*

.

Multiple chemical technologies for fuel production and renewable energy conversion rely on catalytic processes occurring at elevated temperatures, in which the activity of metallic nanoparticles is key for guaranteeing high global energy and atomic efficiencies. Many of these catalysts are composed of metallic nanoparticles supported on metal oxides, which are generally prepared by impregnation methods. However, operation at high temperatures can pose degradation issues in the catalytic phase. Namely, nanoparticle sintering, coarsening or Ostwald ripening processes can cause morphological degradation, lowering drastically the catalytic activity over time. In order to overcome this issue, the exsolution method has lately gained considerable attention as an alternative processing route. In this process, metallic nanoparticles are created by diffusion of cations contained in the oxide support that migrate to the surface under reductive atmospheres. Importantly, exsolved nanoparticles remained anchored into the oxide support, minimizing particle agglomeration during prolonged operation.

Here, we prove this novel method on the example of double-layered perovskites ($Sr_2Fe_{1-x}Ni_xMoO_6$) and fluorite oxides (Ru-doped CeO_2), in which we create metallic nanoparticles of 5-50 nm size by exsolution. Processing guidelines will be provided, depicting the influence of time and temperature on the exsolved particle size distribution and dispersion. In addition, by careful control on the oxide composition and exsolution conditions, it is possible to obtain metallic alloy nanoparticles, as it will be illustrated in the case of Ni and Fe incorporation into the double layer perovskite oxide backbone (Figure1).

Lastly, we will discuss potential applications at high-temperatures such as dry reforming of methane and chemical-looping thermochemical syngas production, in which exsolution-decorated oxides display great potential due to the enhanced stability provided by nanoparticle anchorage.

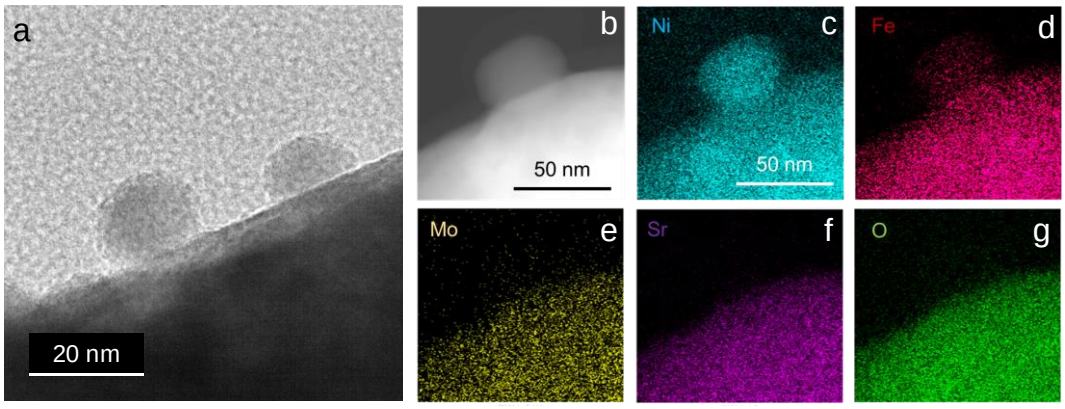


Figure1. (a) TEM micrographs depicting the exsolution of metallic nanoparticles from a double-layered perovskite. (b-g) HAADF-STEM images illustrating the chemical composition of the $FeNi_3$ alloy nanoparticles exsolved from a double-layered perovskite with $Sr_2Fe_{0.65}Ni_{0.35}MoO_6$ composition (Carrillo and Serra, *Catalysts*, 2021)

Acknowlegements
The project that gave rise to these results received the support of a fellowship from “la Caixa” Foundation (ID 100010434). The fellowship code is LCF/BQ/PI20/11760015

CO-010

SÍNTESIS ASISTIDA POR MICROONDAS DE CO_xP@C Y SU USO COMO CATALIZADOR PARA LA HIDROGENACIÓN DE 1-CLORO-4-NITROBENCENO

Tema: T1. Preparación de catalizadores.

E. S. Durán Uribe, A. Bernal Martí, E. V. Ramos Fernández, A. Sepúlveda Escribano
Laboratorio de Materiales Avanzados. Departamento de Química Inorgánica – Instituto Universitario de Materiales de Alicante, Universidad de Alicante, Apartado 99. E- 03080 Alicante. España
Edgar.duran11@ua.es

La hidrogenación de nitroarenos para generar las correspondientes anilinas es una reacción de gran interés, debido a que las anilinas son compuestos intermedios en procesos industriales como la producción de fármacos y polímeros. En principio, los procesos químicos que suelen utilizarse para la obtención de anilinas son poco respetuosos con el medio ambiente, debido a que suelen generar desechos peligrosos y contaminantes. La hidrogenación catalítica de los nitroarenos utilizando dihidrógeno como agente reductor es un método económico y ambientalmente sostenible. Los materiales que se emplean como catalizadores para esta reacción suelen ser metales nobles soportados; sin embargo, recientemente se ha planteado el uso de catalizadores más económicos, basados en elementos más abundantes, como el Ni o el Co, o incluso de catalizadores libres de metales. Por otro lado, el Co_xP es un material que tiene gran interés en electrocatálisis debido a su buena actividad, propiedades electrónicas, estabilidad y bajo coste. No obstante, aún son escasos los estudios sobre el uso de fosfuros de cobalto como catalizadores para la hidrogenación de nitroarenos.

En este trabajo se presenta la preparación de catalizadores de fosfuro de cobalto sobre una matriz de carbón (Co_xP@C) mediante pirólisis asistida por microondas. La síntesis del material se llevó a cabo partiendo de nitrato de cobalto y ácido fítico como precursores, los cuales, tras un proceso de pirólisis en microondas y una posterior reducción en hidrógeno, forman el Co_xP@C.

Mediante difracción de rayos X se pudo observar que el material obtenido por pirólisis en microondas es una mezcla de fosfato de cobalto cristalino y carbón amorfo. Los estudios de reducción a temperatura programada (RTP) mostraron que la temperatura adecuada para la reducción del material está alrededor de 900 °C. Por ello, las temperaturas de reducción utilizadas en este trabajo fueron 800 °C, 900 °C y 950 °C. Después de reducir el catalizador se pudo observar, mediante análisis de XPS, la presencia de fosfuro de cobalto (Figura 1), que se caracteriza por picos en las regiones P2p y Co2p a 129,7 eV y 178,9 eV, respectivamente, correspondientes a los enlaces Co-P. Además, se evidencia un incremento del contenido de fosfuro al aumentar la temperatura de reducción.

Al evaluar la actividad catalítica para la hidrogenación de 1-cloro-4-nitrobenceno (a 100 °C y 50 bar de H_2) se observó que, independientemente de la temperatura de reducción utilizada, se obtiene una selectividad mayor del 99% para la 4-cloro-anilina. La temperatura de reducción afecta a la actividad catalítica de forma considerable, siendo el catalizador reducido a 900 °C el que mostró la mayor conversión tras 24 h de reacción (37,88%).

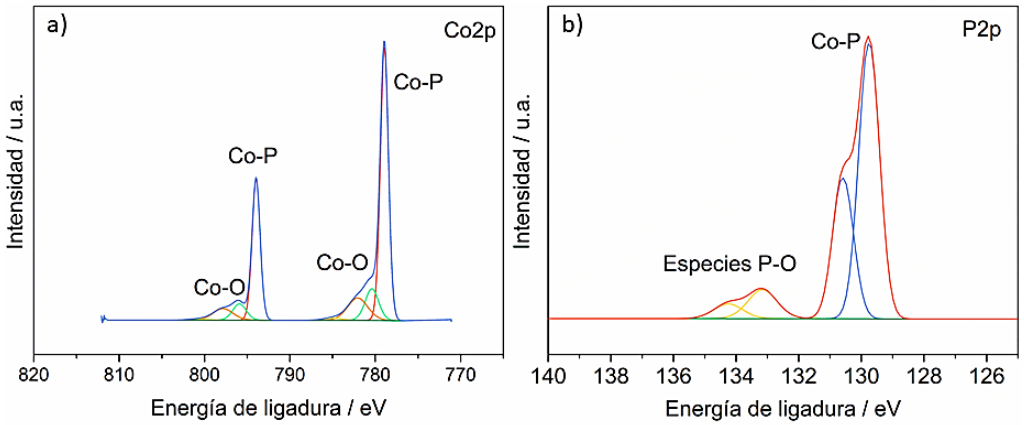


Figura 1. Espectros XPS de alta resolución para el Co_xP@C (a) Co 2p, (b) P 2p reducidos a 900 °C.

Comunicaciones Orales 3. Biocatálisis, Electrocatálisis y Fotocatálisis II
Lunes 18/10/2021 Hora: 16:00h – 18:00h (Paraninfo)

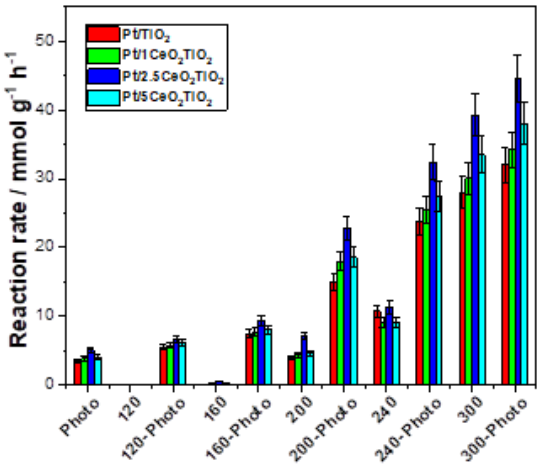
CO-011
THERMO-PHOTO PRODUCTION OF H2 USING M/CEOX-TIO2

Tema: T10. Biocatálisis, Electrocatálisis y Fotocatálisis.

U. Caudillo-Flores,[1,2] A. Kubacka,[1] M. Fernández-García[1]
1 Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC; C/Marie Curie 2, 28049-Madrid. MFG (mfg@icp.csic.es).
2 Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Ensenada 22800, México

Thermo-Photo catalysis is a new field of research that attempts to combine light and heat sources synergistically. In this contribution we analyze the potential of ($M/CeO_x/TiO_2$) titania-based catalysts promoted by metals (ruthenium or platinum) and cerium oxide in the gas-phase thermo-photo catalytic reforming of methanol to generate hydrogen [1,2].
Series of samples having different contents of the promoters were synthesized using a combined microemulsion, for oxide-based components, followed by a chemical reduction method to introduce the metallic components. Optimum activity was measured quantitatively using reaction rate and quantum efficiency observables. The best $M/CeO_x/TiO_2$ materials can exceed the sum of the corresponding additive combination of thermo and photo processes by more than 50 % (this happens at 240 ^oC in Figure 1A). The origin of the activity boost under combined heat-light is analyzed using a complete *in situ/operando* analysis. Micro X-ray absorption spectroscopy (Figure 1B) was utilized to follow the behavior of the catalytic solids under reaction conditions. The interaction of the reactants and the solids was evaluated using infrared spectroscopy. While the nature of the metal triggers differences in the behavior of Ru and Pt, with presence of oxidized states only in the case of the first [1], the catalytic role of Ce is almost completely dominated by the Ce-Ti interface [2]. On the other hand, infrared spectroscopy shows that the metal nature affects the main intermediate originated by the oxidation of the methanol sacrificial molecule and its evolution with formation of carbon (mono and di) oxide moieties.
In short, combination of spectroscopies uncovers several beneficial catalytic effects connected with the reaction mechanism and kinetics. Hydrogen boost appears as a complex light-heat combination triggered by the metal and ceria components and affecting oxidation/decarbonylation steps of specific carbon-containing intermediates coupled with the water gas shift reaction

A



B

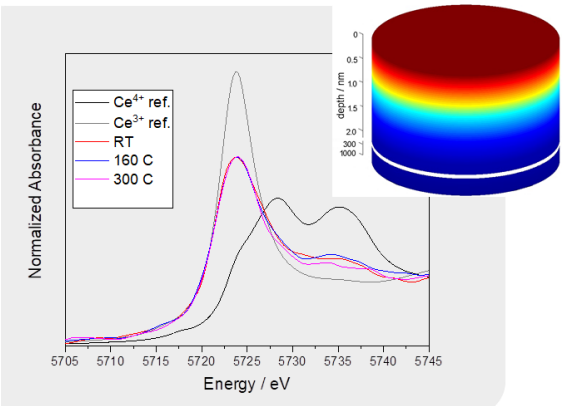


Figure 1 (A) Photo, thermo, and thermo-photo activity of $Pt/CeO_x/TiO_2$ (fixed 1 wt. % Pt content) catalysts as a function of reaction conditions (energy source, temperature). (B) Ce L_3-edge micro-XANES spectra under illumination of the

Pt/2.5%CeO_x/TiO_2 catalyst as a function of reaction temperature. Inset shows the light distribution at the XAS cell. Micro-XANES spectra are obtained at the top 2 microns.

References

[1] U. Caudillo-Flores et al., Applied Catalysis B: Environ. 256 (2019) 117790. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117790
[2] U. Caudillo-Flores et al. Chem. Eng. J. 425 (2021) 130641. https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130641.

Agradecimientos – Ministerio de Ciencia, e Innovación" (Spain) for supporting the work carried out through the PID2019-105490RB-C31 grant.

CO-012

IMINE-FRAMEWORK DERIVED FE/N/C CATALYSTS WITH HIGH ORR ACTIVITY IN ACID ELECTROLYTE

Tema: T10. Biocatálisis, Electrocatálisis y Fotocatálisis.

Álvaro García[1*], María Retuerto[1], Laura Pascual[2], Pilar Ferrer[3], Diego Gianolio[3], Miguel A. Peña[1], Sergio Rojas[1].

[1]Grupo de Energía y Química Sostenibles, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC. Marie Curie 2, 28049, Madrid.
[2]Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC. Marie Curie 2, 28049, Madrid.
[3]Diamond Light Source, Harwell Science and Innovation Campus, Chilton, Didcot, OX11 0DE, United Kingdom
alvaro.garcia@csic.es

The oxygen reduction reaction (ORR) is the key process in proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) and metal-air batteries. Currently, the so-called Fe/N/C catalysts are the best positioned alternatives to replace the state-of-the-art Pt/C catalysts for the ORR. Fe/N/C identifies a kind of PGM-free catalysts in which atomically-dispersed iron atoms (or other TM atoms such as Co or Ni) coordinated to several N atoms are dispersed in a C-C sp^2 network. Typically, the synthesis of Fe/N/C involves a mixture of C, N and Fe precursor in solid state followed by one or more high temperature thermal treatment(s) at temperature(s) ranging between 600 and 1100 ^{0}C, under inert atmosphere or reactive atmosphere (NH_3). Subsequently, the materials obtained are subjected to acid leaching and a further thermal treatment, especially when intended as ORR catalysts in acid. The catalyst obtained usually display a myriad of phases including FeC_xN_y ensembles in different configurations (pyrrolic, pyridinic etc) isolated iron clusters (metallic iron, iron carbides…) usually wrapped within graphene layers. Although the actual role of each species is still under debate, there's a strong consensus in that FeN_4 sites are the most active ones for the ORR in acid. The catalysts obtained from C_xN_y precursors with high molecular weight displaying a high N/C atomic ratio and high porosity, typically MOFs or POP, render the most active ORR catalysts.

In this work, we have synthesized a Fe/N/C catalyst using a C_xN_y precursor obtained via the wet-polymerization of an imine-based framework. Melamine and terephthalaldehyde were dissolved in dimethylsufoxide, after that, zinc nitrate and iron nitrate were added. The mixture was stirred and heated to 180 ^{0}C for 16 hours. The resulting material was subjected to a thermal treatment at 900 ^{0}C under reactive atmosphere (N_2 + NH_3). The material obtained (ImFeZn 1HT) displayed high ORR activity (see Figure 1a). After acid leaching and a further thermal treatment (ImFeZn AL 2HT) the ORR activity increased significantly (see Figure 1b) reaching a mass-specific activity of 5 A/g at 0.8 V with E_{onset} and $E_{1/2}$ of 0.94 V and 0.78 V, respectively. These values are among the highest activities reported in acid electrolyte. Both catalysts have been thoroughly characterized by XRD, TEM, XAS, CO cryo-chemisorption to evaluate its site density and TOF, and the ORR activity has been evaluated in a RRDE configuration in 0.1 M $HClO_4$.

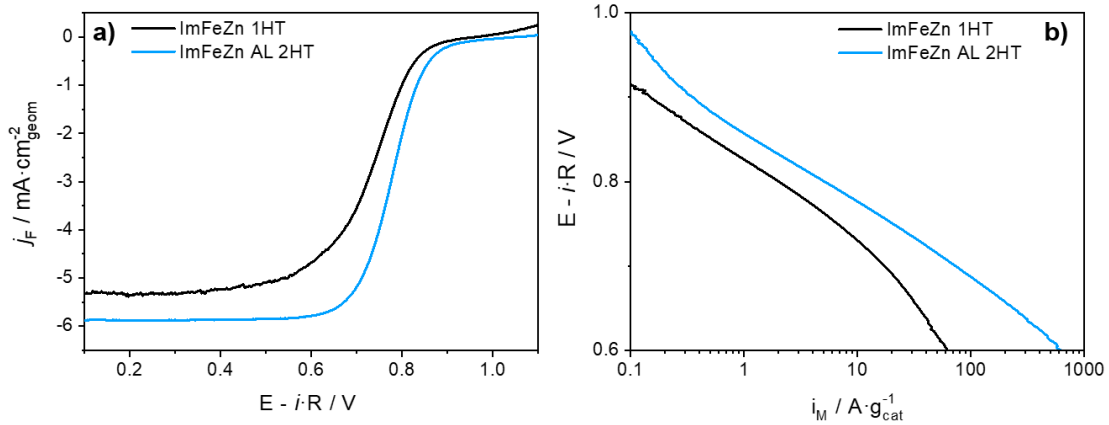


Figure 1 - a) ORR polarization curves in O_2 saturated 0.1 M $HClO_4$ recorded at 10 mVs^{-1} and 1600 rpm b) Tafel plots (E vs log i_M) from ORR curves, i_M obtained from pure kinetic currents.

This work was supported by PEGASUS project, funded by the European Union's Horizon 2020 Programme (call JTI–FCH–2017-1) for the Fuel Cells and Hydrogen Joint Technology Initiative under grant agreement n° 779550, and by project ENE2016-77055-C3-3-R from the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO). We acknowledge Diamond Light Source for time on Beamline B07-VERSOX under Proposal SI26554 and Beamline B18 under Proposal No SI26554

CO-013

HYDROLASE-LIKE CATALYSIS AND STRUCTURAL RESOLUTION OF NATURAL PRODUCTS BY A METAL-ORGANIC FRAMEWORK.

Tema: T10. Biocatálisis, Electrocatálisis y Fotocatálisis.

S. Sanz-Navarro[1], M. Mon[1], A. Leyva-Pérez[1].

1 Instituto de Tecnología Química (UPV–CSIC), Universitat Politècnica de València–Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avda. de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, Spain. ***sersanna@upvnet.upv.es***

The absolute structural determination of non-crystallizing natural products remains a challenge in Natural Sciences despite the great advances in synthesis. Historically, it has been carried out by total synthesis from commercial compounds or, more conveniently, from fragments of the compound after controlled degradation and re-synthesis. However, natural products often have very sensitive chemical functionalities, which are incompatible with formal acids or bases used in classical synthetic chemistry to perform a simple degradation, so their exact structures remain unknown.

Enzymes are biological molecules that act as highly selective catalysts in living organisms, helping to break large molecules into smaller pieces or join two molecules to obtain a new one, under very mild conditions. Therefore, since metal-organic frameworks (MOFs) are porous crystalline materials that may mimic enzymes with their active catalytic species in an electrostatic confined space, we have tried to use them to break glycosyl bonds (-O-CR_2-O-) of natural products. Besides, MOFs have an exciting "host-guest" chemistry that has led to the selective incorporation of gases, solvents, small species or more complex molecular systems and are amenable to single-crystal X-ray crystallography (SCXRD), which allows the absolute determination of organic molecules within the MOF framework.

In this work, we report a MOF with alcohol-containing arms and adsorbed water, of formula $\{Ca^{II}Cu^{II}_6[(S,S)\text{-serimox}]_3(OH)_2(H_2O)\}\cdot 39H_2O$ (where serimox = bis[(S)-serine]oxalyl diamide), enables selective hydrolysis of glycosyl bonds of sugars and flavonoids, encapsulation of the so-formed chiral fragments and determination of the organic structure by SCXRD, in a single operation (Figure 1). This combined strategy based on a biomimetic, cheap, robust and multigram available solid catalyst opens the door to determine the absolute configuration of more natural product structures regardless of molecular size and degradation sensitiveness.

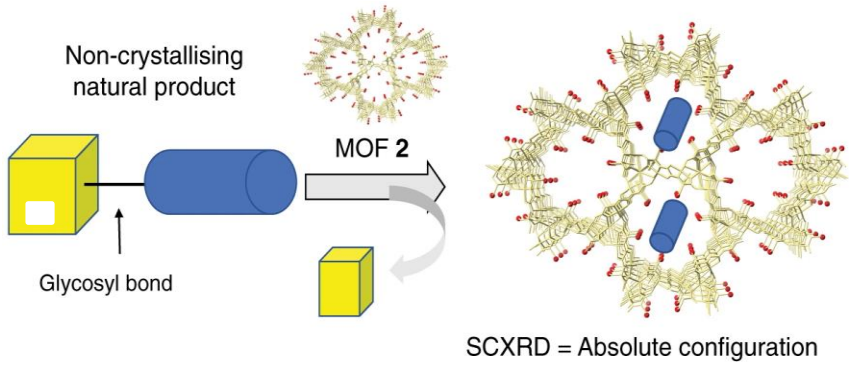


Figure 1. Schematic representation of the one-pot selective hydrolysis/adsorption/crystal resolution of a natural product within a MOF.

CO-014

ITQ-75 – A NEW LAMELLAR SULFUR BASED MATERIAL WITH PROMISING PHOTOCATALYTIC APPLICATIONS

Tema: T10. Biocatálisis, Electrocatálisis y Fotocatálisis.

B. Silva-Gaspar [1,2], R. Martinez-Franco[2], A. Fécant[2], U. Diaz[1], A. Corma[1]
[1] Instituto de Tecnología Química, Universitat Politécnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los Naranjos s/n, E-46022 Valencia, Spain
[2] IFP Energies nouvelles, Rond-point de l'echangeur de Solaize, 69360 Solaize, France
beatriz.silva-gaspar@ifp.fr

The consequences of mankind's strong dependence on fossil fuels has is being felt, now more than ever. The production of high value-added compounds, through the photoreduction of CO_2, has been seen as a viable option to mitigate the greenhouse gas effect and the energy demand.
Metal oxides are the most studied materials as photocatalysts. However, the vast majority show high values for the optical band gap and can only absorb radiation in the UV region. Bearing in mind that only 5% of the solar spectrum is made up of UV radiation, the synthesis of materials with band gaps more adapted to solar radiation becomes essential to meet high yields of conversion. Metal chalcogenides comprise a viable alternative to metal oxides, as they have a band gap more suitable for solar radiation. There are several advantages in using crystalline microporous materials as active photocatalysts. The zeolite like-architecture is likely to reduce the electron-hole recombination rate since it reduces the average carrier path to reach the surface of the catalysts particle where the reaction occurs. Recently, porous chalcogenides materials have received special attention, as they combine high surface area and level of crystallinity with semconductivity properties, thus making it attractive to use such materials as photocatalysis.
In this work we report the development of a new ordered and structured sulfur-based material entitled ITQ-75. A hydrothermal synthesis under autogenous pressure, a methodology already widely used in the synthesis of microporous oxides, was used to obtain the materials under studied (see Figure 1). The use of non-toxic reagents, namely safe sulfur precursor, are employed in the ITQ-75's synthesis, something that is not very prominent in the preparation of this materials' class. The different materials obtained were characterized with various techniques (XRD, TGA-DTA, chemical and elemental analysis, FESEM, HRTEM, IR spectroscopy, DRS) which allowed conclusions to be drawn regarding the structures obtained, their thermal stability and to evaluate the interaction with UV-Vis radiation.
The synthesized materials, composed of Sn, Zn and S, can be classified as laminar materials and are stable up to a temperature of 300°C. In order to change the electronic properties of the obtained structure, a metal doping strategy has been carried out. After doping it was observed the reduction of the band gap value to 1,9 eV, optimal value to use these materials in CO_2 photoreduction processes. Initial gas-phase photocatalytic tests show that it is possible to produce carbonaceous compounds. It is therefore believed by the authors that the materials under study are promising photocatalysts, particularly in solar-to-fuel route, that would help to develop processes with high yields of conversion.

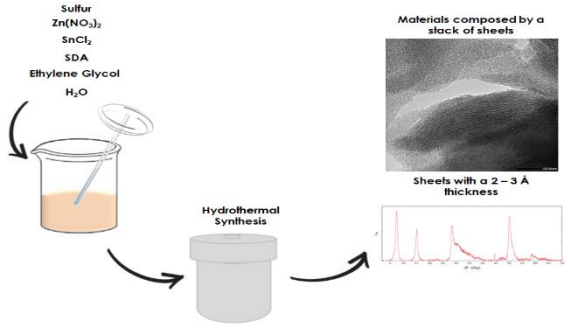


Figure 1. Synthesis procedure, based on hydrothermal synthesis, to obtain ITQ-75, as well as its diffraction pattern and an HRTEM image showing its laminar profile

CO-015

4ª GENERACIÓN DE PRODUCCIÓN DE SOLKETAL. UN ENFOQUE FOTOCATALÍTICO.

Tema: T10. Biocatálisis, Electrocatálisis y Fotocatálisis.

Jesús Hidalgo-Carrillo*, **Rafael C. Estévez-Toledano, Francisco J. López-Tenllado, Felipa M. Bautista, Francisco J. Urbano, Alberto Marinas.**

Departamento de Química Orgánica, Instituto Universitario de Investigación en Nanoquímica (IUNAN), Universidad de Córdoba Edf. Marie Curie (Anexo), Campus de Rabanales, 14071-Córdoba, España. Jesus.hidalgo@uco.es

El solketal es un líquido incoloro e inodoro, soluble y con densidad similar a esta (1.063 g/mL), que posee una toxicidad muy baja. Recientemente se ha descrito su uso como combustible y aditivo para biocombustibles. Además de como aditivo oxigenado, el solketal también se puede utilizar como disolvente para reemplazar a los VOCs en varias aplicaciones a gran escala, como pinturas, o para la preparación de diversas formulaciones industriales como tintas, productos de limpieza, agentes refrigerantes, sistemas de liberación controlada de fármacos, pesticidas, etc. Existen tres enfoques principales para la síntesis del solketal, que corresponden a tres generaciones o tecnologías diferentes. I. El primero es la producción de solketal usando catalizadores homogéneos, principalmente ácido p-toluenosulfónico o sulfúrico, utilizando un disolvente orgánico que mejora la miscibilidad y la transferencia de masa entre las fases orgánica y acuosa. El segundo contempla la acetalización de glicerol con acetona usando catalizadores heterogéneos ácidos, empleando un disolvente. La tercera generación es la producción sin disolventes de solketal sobre catalizadores heterogéneos, como resinas de intercambio iónico, zeolitas, o catalizadores ácidos mesoporosos.

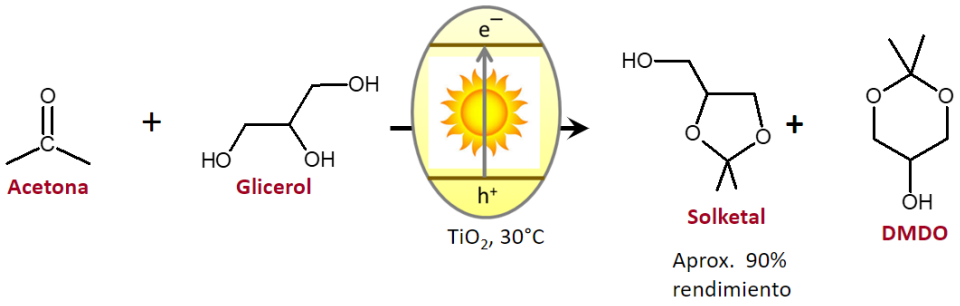


Figura 1. Foto-acetalización de la acetona con el glicerol.

En este estudio se describe por primera vez la acetalización fotocatalítica del glicerol con acetona para producir acetales cíclicos, lo que constituye la cuarta generación en la producción del solketal. En el estudio se utilizó TiO_2 comercial (Aeroxide Evonik P25) como fotocatalizador a 30°C y luz solar simulada. Se realizó un diseño factorial para buscar las condiciones óptimas de reacción, variando la relación molar acetona/glicerol (6, 13 y 20) y la concentración de catalizador (1, 2 y 3 g/L).

La acetalización fotocatalítica de glicerol con acetona se logró con un alto rendimiento (89,6%) utilizando condiciones de reacción suaves (30°C), empleando un catalizador no ácido (Aeroxide Evonik P25 TiO_2), luz solar simulada, con una concentración de catalizador de 2g/L y una relación molar acetona/glicerol de 11. La selectividad al acetal cíclico de 5 miembros (solketal) fue superior al 92% en todos los casos, y se obtuvo como único subproducto el acetal cíclico de 6 miembros (DMDO). Considerando que el catalizador utilizado es P25, que solo utiliza aprox. el 5% de la luz solar, hay suficiente margen de mejora, pudiendo utilizar, por ejemplo, otros fotocatalizadores activos en la zona de la luz visible. También se requieren más estudios sobre el mecanismo de reacción. Tras los resultados obtenidos, esta prueba de concepto se ha revelado como una nueva ruta para la producción sostenible del solketal.

Agradecimientos.
Los autores agradecen la financiación del MINECO-ENE2016-81013-R (AEI/ FEDER, EU), MICIIN (Project ref. PID2019-104953RB-100), Consejería de Transformación Económica, Industria, Conocimiento y Universidades de la Junta de Andalucía (UCO-FEDER Proyecto CATOLIVAL, Ref. 1264113-R,y proyecto Ref. P18-RT-4822) y Fondos FEDER.

CO-016
PT/RU@PMO: UN EFICIENTE SISTEMA PARA LA PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO

Tema: T10. Biocatálisis, Electrocatálisis y Fotocatálisis.

R. Rojas[1], M. A. Navarro[1], D. Esquivel[1], J.R. Ruiz[1], C. Jiménez-Sanchidrián[1], F. J. Romero-Salguero[1],
[1]Departamento de Química Orgánica, Instituto Universitario de Nanoquímica (IUNAN), Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, 14071 Córdoba, España.
q32rolur@uco.es

El hidrógeno se considera un vector energético respetuoso con el medio ambiente y una prometedora energía alternativa para reducir el impacto ambiental de nuestro actual modelo energético. Así pues, la búsqueda de nuevos sistemas para la producción catalítica de hidrógeno nos ha llevado al uso de materiales híbridos orgánico-inorgánicos, concretamente organosílices periódicas mesoporosas (PMOs), que presentan elevadas áreas superficiales y mesoporos uniformes que permiten la difusión de moléculas e iones a través de los mismos. La posibilidad de incorporar diferentes grupos funcionales en estos materiales híbridos les ha dotado de una amplia variedad de aplicaciones, entre las cuales destaca su uso en catálisis, bien directamente como catalizadores heterogéneos o indirectamente como soportes para catalizadores homogéneos.

Materiales híbridos orgánico-inorgánicos que integran un complejo de rutenio como fotosensibilizador y platino como catalizador en la superficie de los poros conforman un excelente punto de partida para llevar a cabo la producción de hidrógeno por descomposición fotocatalítica de agua.

En este trabajo el material mesoporoso ordenado se ha obtenido usando BTEE (1,2-bis(trietoxisilil)etano) y un organotrietoxisilano sintético con una estructura heterocíclica de tipo dipiridilpiridazina, junto con OTAB (bromuro de octadeciltrimetilamonio) como agente director de estructura. A continuación, se ha llevado a cabo la formación del complejo metálico de rutenio mediante la reacción a reflujo entre cis-diclorobis(2,2'-bipiridina) rutenio (II) y el material previamente sintetizado, obteniéndose el sólido Ru@PMO. Por último, se ha incorporado platino en la superficie de los poros, formando el material Pt/Ru@PMO, que integra tanto la unidad fotosensibilizadora como el centro catalítico para la descomposición fotocatalítica de agua. La producción fotocatalítica de hidrógeno se ha llevado a cabo irradiando a 450 nm durante 24 h un vial con 10 ml de solución acuosa a pH=5.0 que contiene Pt/Ru@PMO, EDTA (ácido etilendiaminotetraacético) y MV (metil viológeno).

Los sólidos sintetizados han sido caracterizados mediante difracción de Rayos-X, espectroscopia Raman, RMN de ^{13}C, análisis elemental, isotermas de adsorción desorción de N_2, espectroscopía UV-visible, XPS, ICP-MS y TEM. Las técnicas de difracción de Rayos-X e isotermas de adsorción-desorción de N_2 han confirmado la obtención de materiales mesoporosos con estructuras ordenadas. Los resultados de espectroscopía Raman y de RMN de ^{13}C han corroborado que los fragmentos orgánicos se encuentran intactos en la estructura organosílicica, así como la posterior formación del complejo de rutenio. La presencia de rutenio y platino se ha constatado mediante XPS, mientras que las imágenes TEM del material Pt/Ru@PMO han señalado la existencia de nanopartículas de platino del orden de 1 nm en su superficie.

El material Pt/Ru@PMO fue activo en la descomposición fotocatalítica de agua con luz visible, produciendo 18,6 µmol de H_2 a las 24 h de reacción, lo que se corresponde con un TON con respecto al complejo fotosensibilizador de 284.

En base a los resultados obtenidos, se concluye que se ha logrado sintetizar un material híbrido orgánico-inorgánico mesoporoso ordenado en el que se ha integrado un centro metálico de rutenio basado en un complejo análogo a $Ru(Bpy)_3$, que es ampliamente conocido por su uso como fotosensibilizador en reacciones fotocatalíticas, así como el centro catalítico de Pt en la superficie de los poros. El sistema diseñado ha mostrado ser eficiente para la producción fotocatalítica de hidrógeno.

Agradecimientos
Los autores agradecen a la Fundación Ramón Areces, al Ministerio de Ciencia e Innovación de España por el proyecto RTI2018-101611-B-I00, a la Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía (grupo FQM-346) y a los Fondos Feder.

Comunicaciones Orales 4. Preparación de catalizadores II / Adsorción y separación
Lunes 18/10/2021 Hora: 16:00h – 18:00h (Salón de Actos)

CO-017
UNLEASHING THE POTENTIAL OF HIERARCHICAL ZEOLITES AS BASIC CATALYSTS

Temas: T1. Preparación de catalizadores.

M.J. Mendoza-Castro[1], N. Linares[1], J. García-Martinez[1]
[1]Laboratorio de Nanotecnología Molecular, Dpto. Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Ap. 99, E-03690 Alicante, Spain. www.nanomol.es, monica.mendoza@ua.es

There is a great interest in the substitution of linear type synthesis by multicomponent reactions (MCRs), as they feature higher flexibility and superior atom efficiency. Naphtopyrans are derivatives of great medical and pharmacology interest, traditionally catalyzed by homogeneous bases such as piperidine, in linear-synthesis processes. Because of these reasons, the use of basic heterogeneous catalysts in MCRs are highly desirable.

On the other hand, hierarchical zeolites are very active and selective catalysts for the conversion of bulky molecules. However, their application as base-type catalysts has not been fully explored, despite their promising properties like mild basicity, which is required in condensation-type reactions because strong bases promote the formation of undesired side-products. Herein, we describe the preparation and application of hierarchical USY zeolites as superior catalysts in base-catalyzed reactions. These zeolites have been tested as catalysts in: (1) in a Knoevenagel condensation reaction; and (2) the one-pot synthesis of naphtopyrans, which is a three-component cyclocondensation of benzaldehyde, b-naphthol and manolonitrile. First, the hierarchical USY zeolites were prepared by surfactant-templating and fully characterized. The obtained materials show well-defined and tunable intracrystalline mesopores with an average size ca. 4 nanometers, while widely preserving the crystallinity of the original zeolite (Figure 1A). The conventional and the hierarchical zeolites were transformed into their basic form by K^+ and Cs^+ ion-exchange and later evaluated in the reactions abovementioned. Hierarchical zeolites displayed superior catalytic activities in both reactions than the conventional (microporous) zeolites, see Figure 1B. More specifically, in the Knovenagel condensation reaction, the Cs^+-exchanged and the K^+-exchanged hierarchical zeolites shows a 4-fold and a 9-fold yield increase after 5 h of reaction, respectively. In the synthesis of naphtopyrans, the performance of the hierarchical zeolites (both in their K^+ and Cs^+-forms) had a 2-fold yield increase as compared to the conventional zeolites.

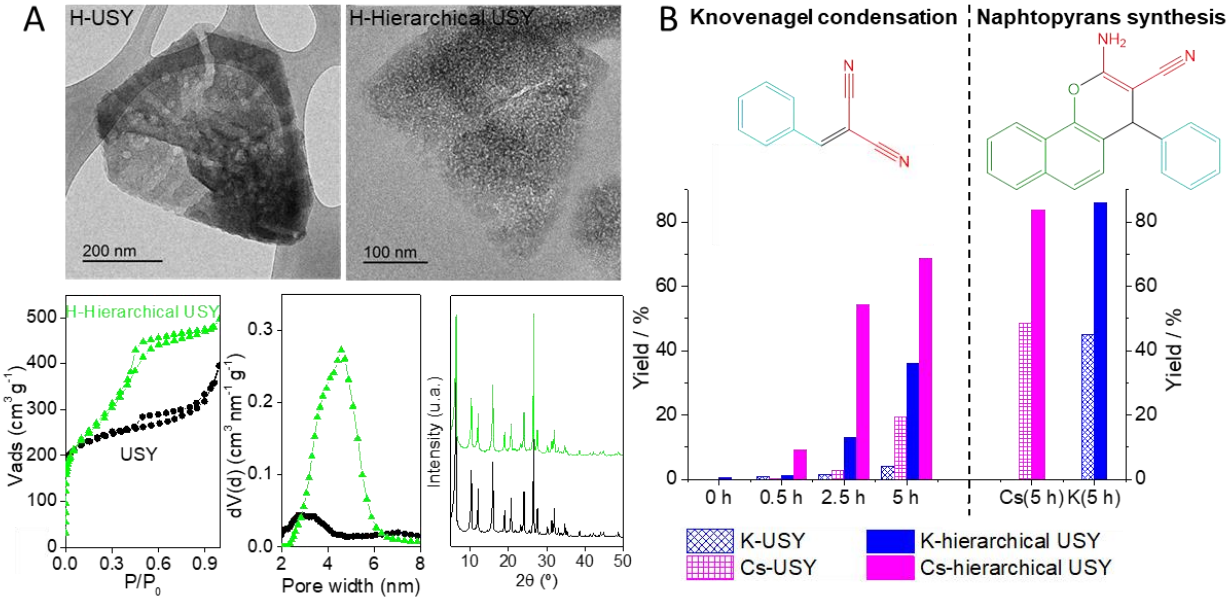


Figure 1. (A) TEM micrographs, N_2 physisorption isotherms at 77 K, NL-DFT pore size distributions and XRD patterns of the USY zeolite (black) and the hierarchical USY zeolite (green); (B) Yield of the USY and the hierarchical USY (both Cs^+- and the K^+-exchanged) in the Knoevenagel condensation and in the synthesis of naphtopyrans.

Acknowledgment – The European Commission for funding through the H2020-MSCA-RISE-2019 program (Ref. ZEOBIOCHEM – 872102) N. Linares acknowledges the UA for funding (ref. UATALENTO17-05). M.J. Mendoza thanks the GVA for a PhD fellowship (GRISOLIAP/2020/165).

CO-018

SÍNTESIS DE HOJAS ARTIFICIALES DE TiO_2-CUO PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

Tema: T1. Preparación de catalizadores.

Jesús Hidalgo-Carrillo, Francisco J. López-Tenllado*, Juan Martín-Gómez, Rafael Estévez; Francisco J. Urbano, Alberto Marinas.
Departamento de Química Orgánica, Instituto Universitario de Investigación en Nanoquímica (IUNAN), Universidad de Córdoba Edf. Marie Curie (Anexo), Campus de Rabanales, 14071-Córdoba, España.
E-mail: b42lotef@uco.es

Los materiales bioinspirados son un área de investigación prometedora para el desarrollo de sistemas avanzados con una mayor compatibilidad ambiental, reciclabilidad y eficiencia energética. Algunas de las propiedades ventajosas de los materiales naturales son la sofisticación, miniaturización, organización jerárquica, resistencia y adaptabilidad, las cuales son el resultado de miles de millones de años de evolución. La morfología de las estructuras biológicas, que van desde nanómetros hasta escala milimétrica, puede inspirar el diseño de materiales artificiales que se podrían emplear para la captura, almacenamiento y conversión de energía. En este estudio se ha realizado la síntesis de composites de TiO_2 y CuO utilizando la hoja de olivo como bioplantilla. Se ha estudiado la influencia tanto del orden de incorporación de CuO y TiO_2 como su relación porcentual. En total se sintetizaron 10 materiales para el estudio de la producción de hidrogeno mediante el foto-reformado del glicerol.

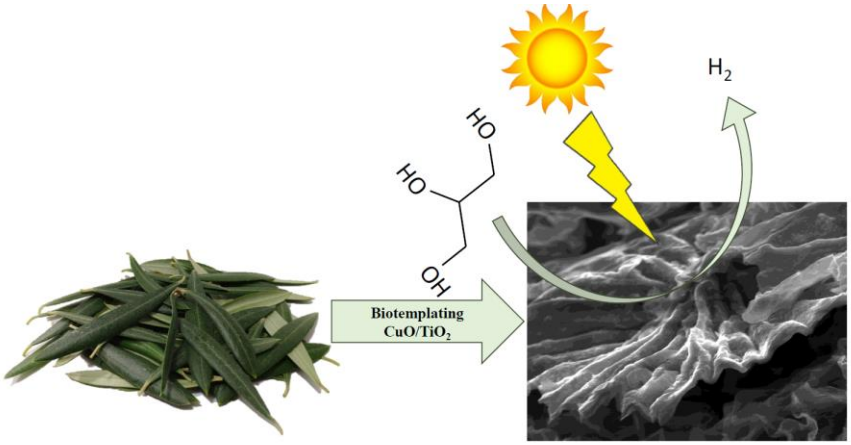


Figura 1. Resumen gráfico del estudio realizado.

Mediante SEM se pudo observar la replicación exitosa de los tricomas y canales internos de la hoja, mientras que la técnica EDX evidenció una buena dispersión de Cu y Ti en el material. Las fases cristalinas detectadas mediante espectrocopía Raman y difracción de Rayos-X fueron TiO_2 anatasa y CuO monoclínico. La técnica XPS evidenció la existencia de una interacción fuerte TiO_2-CuO. Los sistemas bioinspirados que contenían TiO_2 y CuO presentaron una mejora de la actividad fotocatalítica, siendo la producción de hidrógeno hasta 84 veces mayor que la producida por el sistema que contenía exclusivamente TiO_2. También se observó que existe un contenido superficial en cobre óptimo, correspondiente a un contenido molar superficial Cu/(Ti + Cu) de 0.17, por encima del cual los catalizadores empeoraron la producción de hidrógeno debido ,probablemente ,a que un exceso de CuO promueve la recombinación del par electrón-hueco y/o al efecto pantalla producido por el CuO que evita la absorción de la luz por parte del TiO_2. Además, a menor tamaño de los cristalitos de CuO, este presenta una mayor reducibilidad y un mejor comportamiento catalítico de los sistemas bajo radiación solar.

Agradecimientos.
Los autores agradecen la financiación del MINECO-ENE2016-81013-R (AEI/ FEDER, EU), MICIIN (Proyecto Ref. PID2019-104953RB-100), Consejería de Transformación Económica, Industria, Conocimiento y Universidades de la Junta de Andalucía (UCO-FEDER Proyecto CATOLIVAL, Ref. 1264113-R, el proyecto Ref. P18-RT-4822 y programa Operativo FSE Andalucía 2014-2020 Ref. DOC_01546) y Fondos FEDER.

CO-019

COMPOSITES BASADOS EN HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES Y GRAFENOS PARA APLICACIÓN EN PROCESOS CATALÍTICOS

Tema: T1. Preparación de catalizadores.

D. Gil Gavilán[1], D. Cosano[1], D. Esquivel[1], F. J. Romero-Salguero[1], F. J. Ruiz[1], C. Jiménez-Sanchidrián[1]
1 Universidad de Córdoba. Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, Ctra. Nal. IV, km 396, 14014 Córdoba, España.
q52gigad@uco.es

La integración a escala nanométrica de diferentes componentes en un material puede conferirle unas propiedades singulares no presentes en los materiales de partida. En este sentido, esta investigación se basa en sintetizar nanocomposites consistentes en estructuras 2D y 3D utilizando hidróxidos dobles laminares (LDHs) y grafenos capaces de actuar eficientemente como fotocatalizadores. La combinación de ambos materiales se fundamenta en sus propiedades complementarias. Por ejemplo, los LDHs son químicamente activos pero exhiben baja conductividad, mientras que el grafeno presenta elevada conductividad eléctrica, resistencia mecánica y excelentes propiedades electrónicas y ópticas. El interés de los LDHs reside en su flexibilidad en composición, estructura y morfología, y en su capacidad de intercambio iónico. Los quantum dots de grafeno (GQD) son novedosos nanomateriales de carbono con estructura cero dimensional caracterizados por presentar pequeño tamaño de partícula, buena conductividad y rápida transferencia electrónica. Los composites mencionados se generan mediante interacciones electrostáticas entre la carga positiva existente en las láminas de LDH y la carga negativa de la superficie de los materiales grafénicos obteniéndose materiales híbridos estables capaces de actuar como fotocatalizadores. Con vistas a su utilización en la región visible, se han seleccionado los LDHs por su absorción característica.
Así, en este trabajo se han sintetizado LDHs de Zn/Cr y de Co/Al y se han combinado con quantum dots de grafeno, obteniéndose nanocomposites denominados HTZnCr3GQD y HTCoAl3GQD. Todos los materiales sintetizados han sido caracterizados mediante diversas técnicas.

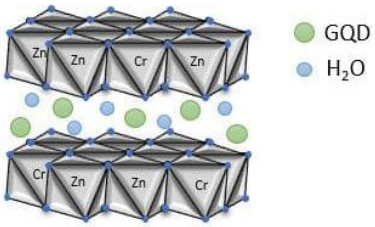


Figura 1- Zn,Cr-LDH con GQD intercalados

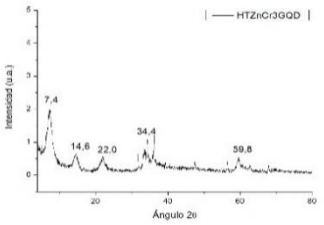


Figura 2- XRD de HTZnCr3GQD

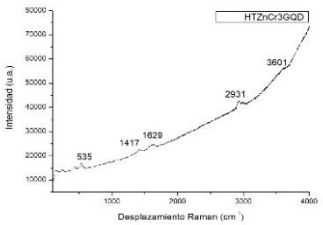


Figura 3- Raman de HTZnCr3GQD

La caracterización estructural se realizó mediante difracción de rayos X (XRD), que permitió confirmar que los materiales sintetizados presentan estructura de LDH, presentando las bandas principales correspondientes a los planos (003), (006) y 009). En el material HTZnCr3GQD se observó una disminución del ángulo de los planos (003) y (006), indicativo del aumento del espacio interlaminar debido a la correcta intercalación de GQD entre las láminas de LDH.

Mediante espectroscopia Raman se identificaron los aniones intercalados en el LDH, observándose la tensión del enlace C-O del ion carbonato (1062 cm^{-1}) y la tensión del enlace N-O del ion nitrato (1040 cm^{-1}). Además, se encontraron las bandas D y G correspondientes a los materiales grafénicos, atribuidas a los dominios de carbono sp^3 (1400 cm^{-1}) y sp^2 (1600 cm^{-1}), respectivamente.

Para la caracterización morfológica de los materiales se realizaron medidas de microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía electrónica de barrido (SEM) en las cuales se observaron plaquetas y láminas hexagonales para HTZnCr3 y HTCoAl3, respectivamente. En HTZnCr3GQD y HTCoAl3GQD se observaron los GQD con forma esférica (2-10 nm) organizados uniformemente en la región interlaminar del LDH.

Mediante adsorción-desorción de nitrógeno se estudió la superficie de los catalizadores, así como el tamaño de poro y volumen de poro. Al introducir GQD en la estructura de Zn,Cr-LDH se observó un aumento en la superficie y en el volumen de poro y una disminución en el tamaño de poro mientras que en HTCoAl3GQD disminuyó la superficie.

El máximo de absorción y el band-gap de los materiales se estudiaron mediante espectroscopia UV-vis para determinar si podrían utilizarse como fotocatalizadores. Los band-gaps para HTZnCr3, HTZnCr3GQD, HTCoAl3 y HTCoAl3GQD fueron 2.20 eV, 2.43 eV, 2.03 eV y 1.70 eV, respectivamente, encontrándose en un intervalo adecuado para su aplicación en procesos fotocatalizados.

Agradecimientos

Los autores están agradecidos con las ayudas recibidas por parte del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (Proyecto RTI2018-101611-B-100). También se agradece al Instituto de Nanoquímica (IUNAN) y al SCAI por la realización de medidas de microscopía.

SECAT 2021
Nuevos Retos de la Catálisis en Química, Medio ambiente y Energía
VALENCIA
18-20 OCTUBRE 2021

CO-020

BIO-INSPIRED PHOTOCATALYSIS FOR ENVIRONMENTAL REMEDIATION

Tema: T1. Preparación de catalizadores.

Carlos Sotelo-Vazquez[1], Javier Marugán[1]
1 Department of Chemical and Environmental Technology ESCET, Universidad Rey Juan Carlos.
e-mail: carlos.sotelo@urjc.es

Access to safe water is an increasing problem worldwide, leaving 1% of the population without access to "aceptable" water sources. This estimation means that more than 844 million people do not have access to drinking water sources in a daily basis.

Over the last few decades, the use of photocatalysis for water remediation applications has been thoroughly researched due to its large environmental friendliness. The scientific developments in this field have mainly focused on the development of advanced photocatalytic materials with extended optical properties (ability to absorb the visible region of the solar spectrum) based on nanocomposite photocatalysts, by combining semiconductors with noble metal nanoparticles, graphene derivatives, etc. Such materials commonly show low durability and are based on suspended nanoparticles, which require continuous stirring to ensure effective contact with target contaminants and prevent the settlement of the catalyst. Furthermore, a complete removal of the photocatalysts from water streams after their use is needed to ensure a safe and clean water. Therefore, there is a clear need to develop robust, immobilised and highly efficient photocatalysts to eliminate the need for expensive filtration and/ or separation processes.

Recently, nanostructured photocatalysts have been studied to improve visible light efficiency, decoupling long light absorption depths and poor minority carrier diffusion lengths. The use of nanostructures, such as pilar, rods, etc. promotes the diffusion of photogenerated charge carriers to the photocatalysts' surface. In addition, studies based on layered metal oxide systems have shown that the band structure of two joining metal oxides can align favourably, causing photogenerated electrons and holes to migrate in separate directions across the heterojunction boundary and inhibiting electron-hole recombination while increasing photocatalytic efficiency. In this work, I will present the design and synthesis of robust, immobilised and highly active photocatalysts for water remediation applications based on nanostructured monophase (ZnO) and layered (WO_3/TiO_2) materials. Interestingly, the nanostructured heterojunction photocatalysts (WO_3/TiO_2) presented in this work showed unprecedent photocatalytic activity for a thin film coating in the degradation of a model organic pollutant (stearic acid). As a such, this can be considered as clear step to a major breakthrough in the development of photocatalytic reactors.

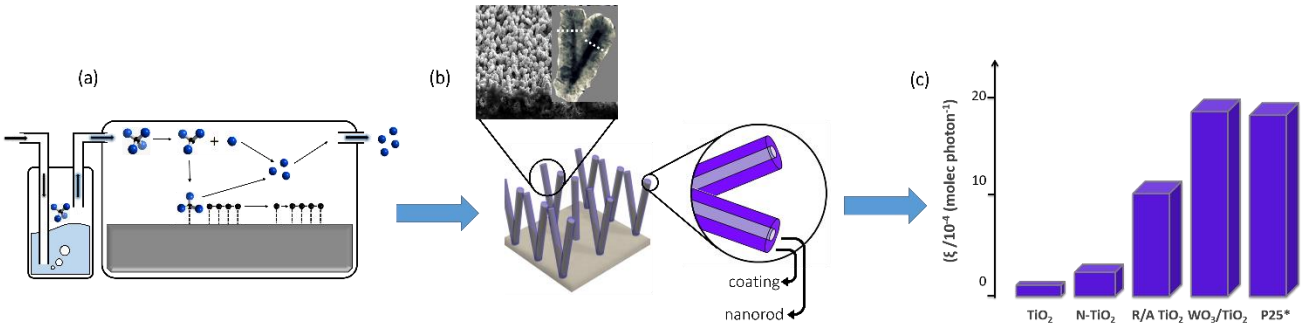


Figure 1. Schematic outlining the aerosol-assisted chemical vapour deposition (AACVD) method used to grow nanostructured monophasic and heterojunction photocatalysts. b) bottom: scheme of the synthesis of nanostructured WO_3/TiO_2 heterojunction thin film coatings; top: scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) images of nanostructured WO_3/TiO_2 heterojunction thin film coatings. c) Photocatalytic activities given as formal quantum efficiencies (ξ, molecules degraded per incident photon (molecule x photon^{-1})) of different flat and heterojunction coatings. Typical ξ values of a P25 *Evonik* dip coated film (5 wt% dispersion) is included for reference.

Acknowledgments. This work is supported by Comunidad de Madrid through Programa de Atracción de Talento Investigador (2019).

CO-064

NANOTUBOS DE CARBONO MODIFICADOS CON LIGANDOS FOSFATO PARA UN ANCLAJE MÁS EFICIENTE DE FTALOCIANINAS DE HIERRO COMO ELECTROCATALIZADORES PARA LA ORR

Tema: T1. Preparación de catalizadores.

B. Martínez-Sánchez[1], D. Cazorla-Amorós[2], E. Morallón[1]
1 Departamento de Química Física e Instituto Universitario de Materiales de Alicante (IUMA), Universidad de Alicante, Ap. 99, 03080, Alicante, España.
2 Departamento de Química Inorgánica e Instituto Universitario de Materiales de Alicante (IUMA), Universidad de Alicante, Ap. 99, 03080, Alicante, España.
beatriz.ms@ua.es

El crecimiento actual de la demanda mundial de energía, la sobreexplotación de los recursos naturales, los problemas de gestión de residuos y las crecientes emisiones de gases de efecto invernadero al medio ambiente, han conducido a una intensa investigación sobre la búsqueda de alternativas energéticas más limpias y sostenibles que los combustibles fósiles. En este contexto, la reacción de reducción de oxígeno (ORR, por sus siglas en inglés) es de gran relevancia en muchas tecnologías renovables y de ahorro energético, como las pilas de combustible, las baterías de metal-aire o las celdas solares. Para mejorar la cinética lenta de la ORR y permitir el desarrollo masivo de dichas tecnologías, es necesario diseñar alternativas más eficientes, estables y económicas a los electrocatalizadores comerciales basados en metales preciosos. En esta búsqueda, las ftalocianinas de hierro (FePc) soportadas sobre materiales de carbono nanoestructurados han destacado como extraordinarios electrocatalizadores, especialmente en medio alcalino. En particular, los nanotubos de carbono (CNT) destacan como soportes de catalizadores debido a su rápida transferencia de electrones hacia los sitios activos para la ORR, elevada superficie específica, resistencia mecánica y estabilidad química y electroquímica. Sin embargo, para mejorar la selectividad y durabilidad de los electrocatalizadores es importante que exista una fuerte interacción entre los complejos metálicos y el soporte. Para ello, se recurre a la funcionalización, tanto de los soportes carbonosos como de las FePc. En este trabajo, se preparan electrocatalizadores basados en FePc soportadas sobre CNT mediante el método de impregnación por humedad incipiente, con una carga de metal teórica del 1 % en peso, como se confirma mediante XPS. Se estudian dos estructuras diferentes de CNT como soporte, tanto los nanotubos de pared simple como los nanotubos de tipo Herringbone (SWCNT y hCNT, respectivamente), los cuales han sido funcionalizados mediante métodos electroquímicos con grupos amino y fosfato. Los grupos fosfato desempeñan un papel importante como ligandos eficientes de las FePc, al mismo tiempo que regulan la selectividad del centro metálico, mejorando así la estabilidad y la eficiencia de la ORR hacia la formación de iones hidróxido (OH^-) en medio alcalino. Además, el potencial de inicio de reacción se mantiene prácticamente sin cambios al emplear CNT funcionalizados y sin funcionalizar, lo que sugiere que no hay cambios aparentes en la naturaleza y reactividad de los sitios activos en ambos casos. Finalmente, cabe mencionar que la presencia de estos grupos funcionales de N y P mejoran la dispersabilidad de los materiales, tanto en medio orgánico como en medio acuoso, especialmente cuando se emplean los hCNT por la presencia de defectos y bordes que evitan las fuertes interacciones de van der Waals. No obstante, la estructura de los hCNT parece generar una mayor agregación de las moléculas de las FePc, mientras que su distribución es mucho más homogénea en los SWCNT. A pesar de ello, los hCNT-FePc muestran mejor actividad electrocatalítica en cuanto al número de electrones transferidos y la corriente límite alcanzada hacia la ORR en medio alcalino, presentando un rendimiento electrocatalítico competitivo y comparable al catalizador comercial basado en platino (Pt/C). De manera complementaria, los resultados experimentales se apoyan en cálculos computacionales, que nos permiten sacar conclusiones importantes sobre las interacciones de las FePc con los ligandos fosfato, así como su efecto en las propiedades finales y en el mecanismo de electrorreducción del oxígeno en los materiales sintetizados. Estos resultados revelan una posible alternativa escalable para la síntesis de materiales de alta actividad electrocatalítica hacia la ORR.

Agradecimientos: B.M.-S. agradece al Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades de España la beca FPU (FPU18/05127). Los autores desean agradecer a MINECO y FEDER (PID2019-105923RB-100 y RTI2018-095291-B-I00) por el apoyo financiero.

SECAT 2021 Nuevos Retos de la Catálisis en Química, Medio ambiente y Energía
VALENCIA
18-20 OCTUBRE 2021

CO-021

RECUPERACIÓN MULTIMETÁLICA SELECTIVA EN BATERÍAS MEDIANTE ADSORCIÓN

Tema: T9. Adsorción y separación.

C. Redondo[1], E. Díez[1], A. Rodríguez[1], J.M. Gómez[1], N. Conte[1], J.I. Monago[1]

1 Grupo CyPs, Departamento de Ingeniería Química y Materiales, Universidad Complutense de Madrid, Avda. Complutense s/n, 28040, Madrid, España.
cinredon@ucm.es

La recuperación de los metales críticos empleados en baterías, como el cobalto y el litio, es fundamental por su escasez, dificultad de extracción y enorme impacto económico y valor de mercado. De hecho, en la actualidad, la demanda de dichos metales está en alza, debido a la creciente implantación de vehículos eléctricos y dispositivos electrónicos. Esto supone un aumento estimado entre 2018 a 2022 del consumo de Co y Li del 12% y 4%, respectivamente. Como consecuencia, sus concentraciones en las aguas residuales industriales suelen ser más altas que el valor recomendado por las agencias ambientales. Por estas razones (su escasez y el aumento de su demanda), se están empleando varios métodos para su eliminación y posterior recuperación de las aguas residuales industriales. Entre los diversos métodos empleados, la adsorción es uno de los más adecuados, aunque la eficiencia del proceso depende en gran medida de las propiedades físicas y químicas del adsorbente y de su dosis.

El objetivo de este trabajo es estudiar la recuperación selectiva de Co^{2+} y Li^{+} de soluciones acuosas mixtas (concentración inicial de 40 y 20 ppm, respectivamente) en diferentes condiciones, utilizando dos zeolitas FAU (una zeolita Y previamente intercambiada con Na, NaYBFK, y una zeolita 13X, 13XBFK) proporcionadas por Chemiewerk Bad Köstritz GmbH (CWK) como materiales adsorbentes. Dado que la adsorción de metales depende en gran medida de variables de operación, como el pH, la dosis de adsorbente o la concentración inicial de metal, se llevaron a cabo varios experimentos cinéticos en diferentes condiciones de adsorción, para optimizar la dosis de adsorbente necesaria para tratar de eliminar selectivamente Co^{2+} y Li^{+} de disoluciones acuosas, con vistas a una posterior recuperación. Estos ensayos se realizaron en dos volúmenes diferentes: 1,5 mL para obtener un valor inicial de la capacidad de adsorción de los sólidos y, posteriormente, 25 mL para mejorar la precisión del cálculo de los parámetros cinéticos. Además, se realizaron isotermas de adsorción a diferentes temperaturas para determinar los parámetros termodinámicos de adsorción. Las concentraciones iniciales para las cinéticas e isotermas de adsorción se muestran en la tabla 1.

El análisis de los resultados cinéticos revela que, en las condiciones óptimas (25 ºC y 400 rpm en todos los casos), partiendo de una solución multimetálica de cobalto y litio, la zeolita NaYBFK puede eliminar alrededor del 100% del cobalto con dosis de 1 g/L y 2,5 g/L mientras que, aumentando la dosis a 5 g/L, solo es capaz de eliminar un 70% de este. Por otro lado, en el caso del litio, la máxima eliminación es del 30 % con la dosis de 1 g/L de NaYBFK, disminuyendo a 15 % con 2,5 g/l y a 5 % con 5 g/l. Lo contrario ocurre con la zeolita 13XBFK, la cual presenta mayor adsorción, tanto de litio como de cobalto, cuanto mayor es la dosis empleada, llegando a adsorber el 100 % de cobalto y el 50% de litio con dosis de 5 g/l, mientras que, a dosis de 2,5 g/l la eliminación de cobalto es del 70 % y del litio es 30% y a 1 g/l se adsorben 40% de cobalto y 10 % de litio. Los resultados se muestran en la figura 1. A la vista de mismos se puede concluir que, empleando uno u otro sólido, es posible separar selectivamente los cationes Co^{2+} y Li^{+} de una disolución acuosa.

Tabla 1- Disoluciones empleadas para cinéticas e isotermas de adsorción.
Concentración inicial de litio y cobalto en la disolución mixta.

Adsorción	Litio (ppm)	Cobalto (ppm)
Cinéticas	20	40
Isotermas	30-100	60-200

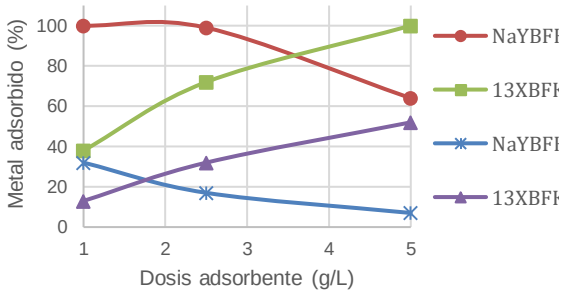


Figura 1- Representación de la dosis de zeolita versus metal adsorbido.
Condiciones: 25 ºC, 400 rpm, 24 h en todos los casos.

Agradecimientos
Al proyecto Santander-UCM (PR108/20-07) y a la CAM por el contrato PEJ-2019-AI/IND-13004.

Comunicaciones Orales 5. Catálisis medioambiental I
Martes 19/10/2021 Hora: 10:00h – 11:00h (Paraninfo)

CO-022

APLICACIÓN DEL PROCESO FENTON PARA LA DEGRADACIÓN DE FURFURAL EN AGUAS REALES DE LA INDUSTRIA PETROQUÍMICA

Tema: T3. Catálisis medioambiental.

M. I. Pariente[1], C. González[1,2], R. Molina[1], M. O. Masa[2], L. G. Espina[2], F. Martínez[1], J.A. Melero[1]

1 Departamento de Tecnología Química y Ambiental, Universidad Rey Juan Carlos, 28933, Móstoles, España.
2 Unidad de Desarrollo de Procesos de Tecnología Downstream, Repsol Technology Lab, 28935, Móstoles, España.
e-mail: isabel.pariente@urjc.es

.

En las refinerías existen determinadas corrientes acuosas que contienen compuestos con baja biodegradabilidad o que incluso resultan tóxicos para los microorganismos presentes en los reactores biológicos y, por tanto, es fundamental minimizar los impactos que dichas corrientes pueden causar en el funcionamiento normal del sistema de depuración biológico. Para ello, se propone un tratamiento previo de dichas corrientes en las unidades de origen, antes de mezclarlas y diluirlas con el resto de corrientes en el tratamiento centralizado de las aguas residuales de la planta. Uno de los contaminantes que puede estar presente en las aguas residuales de la industria petroquímica es el furfural, que se utiliza como disolvente de extracción en la industria del petróleo. Hasta el momento se han realizado estudios de eliminación en aguas sintéticas dopadas con furfural en concentraciones bajas (< 500 mg/L).

El objetivo de la presente investigación ha sido evaluar el proceso de oxidación avanzada Fenton, para el tratamiento de un agua residual con un alto contenido en furfural, para lograr su eliminación y conversión a otros productos más biodegradables. Para ello, se ha estudiado la aplicación del proceso Fenton tanto en homogéneo como en heterogéneo. El estudio se ha realizado con una corriente real, que presenta una concentración de más de 60 g/L del contaminante problemático, valor superior a la encontrada en trabajos bibliográficos con aguas sintéticas, y que además añade la dificultad del efecto matriz del agua real. Las condiciones de operación utilizadas han sido 60ºC, un 15% del H_2O_2 estequiométrico para mineralizar el carbono orgánico total del agua residual y 1 g/L de catalizador ($FeSO_4$ para el sistema homogéneo y virutas residuales metálicas de corte de hierro para el heterogéneo). El pH del agua se acidificó a pH 3 para el sistema homogéneo, mientras que no se alteró para el heterogéneo (aprox. 8,5).

Se ha observado que la cinética de eliminación del furfural varía de forma considerable según el sistema utilizado, siendo mucho más rápida para el catalizador homogéneo (Figura 1a). Sin embargo, a partir de los resultados de carbono orgánico total (Figura 1b) se observa que con el catalizador heterogéneo se alcanza una mayor mineralización vía ruptura oxidativa del furfural hacia compuestos oxigenados de bajo peso molecular como son el ácido acético y fórmico. La utilización del catalizador en homogéneo da lugar a rutas de condensación del furfural y los productos derivados del mismo, en forma de compuestos húmicos.

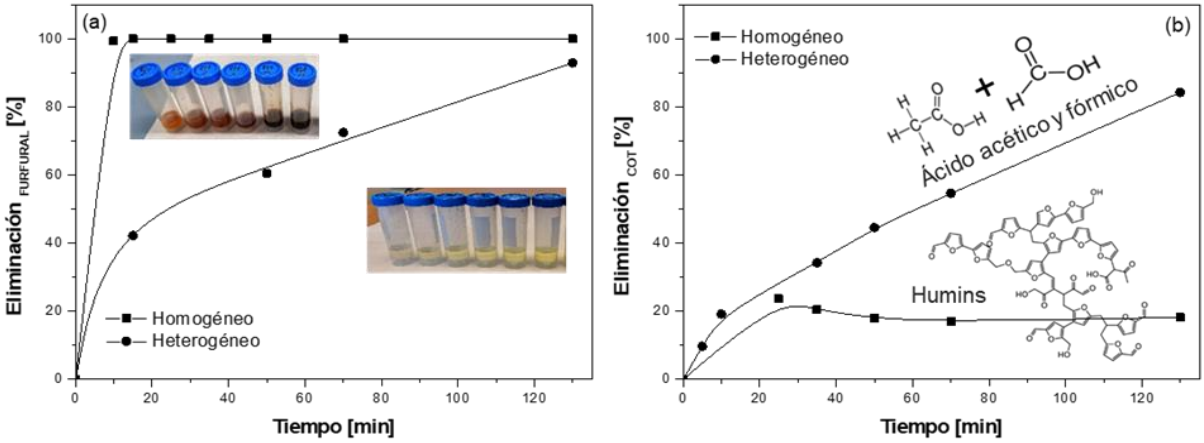


Figura 1 – Eliminación de furfural (a) y reducción de COT (b) para el proceso Fenton homogéneo y heterogéneo.

Los resultados obtenidos muestran que la degradación del furfural es efectiva en ambos sistemas en condiciones de operación suaves y concentraciones de peróxido de hidrógeno inferiores a las teóricas necesarias, pero su posible implementación a una escala superior difiere totalmente en ambos casos.

Agradecimientos
Este trabajo ha sido financiado por la Comunidad de Madrid mediante el proyecto de Doctorado Industrial (IND2018/AMB-9611) y REMTAVARES (S2018/EMT-4341 REMTAVARES-CM), con la ayuda de Repsol y la Universidad Rey Juan Carlos.

SECAT 2021 Nuevos Retos de la Catálisis en Química, Medio ambiente y Energía
VALENCIA
18-20 OCTUBRE 2021

CO-023

THE ROLE OF OXYGEN VACANCIES ON THE MECHANISM OF N_2O DECOMPOSITION OVER $CAMN_{1-X}FE_XO_{3-\Delta}$ PEROVSKITES

Tema: T3. Catálisis medioambiental.

A. Serrano-Lotina[1], E. Mastronardo[1,2], P. Ávila[1], S. Haile[2], J.M. Coronado[1]
[1] *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica. CSIC. C/ Marie Curie, 2. E-28049. Madrid, Spain*
[2] *Materials Science and Engineering, Northwestern University, 2220 Campus Drive Cook Hall, 60208 Evanston, IL, United States.*
e-mail: jm.coronado@csic.es

Currently, emissions of N_2O from nitric and adipic acid plants are an important concern due to the relevant contribution of this molecule to Earth greenhouse effect and to the depletion of stratospheric ozone. The European Union has established an Emissions Trading System between polluting facilities as a key tool for cost-effective reduction of this emissions. In this context, N_2O catalytic decomposition into harmless N_2 and O_2 emerges as a suitable removal technology for controlling industrial sources. Efficient catalysts for this process are frequently based on redox oxides of transition or rare earth metals. Among them, perovskites, with general formula ABO_3, are very promising because of their high thermal stability, chemical versatility, and high oxygen mobility. In these catalysts, position A of the perovskite structure is occupied by a large cation, generally of a rare or alkaline-earth element, while in the B-site hosts a cation of a transition-metal element with redox capacity, which mainly determines the catalytic activity of perovskites. However, since the synthesis of these materials requires high temperature, perovskites usually present very low surface area (<10 $m^2.g^{-1}$) and this can limit their catalytic efficiency.

In this work, we have tested the catalytic activity of several $CaMn_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ perovskites (x= 0.1 and 0.3) for the decomposition of N_2O (1000 ppm_v) in an Ar stream (GHSV=50330 h^{-1}) at temperatures in the 350-850 ºC range. To our knowledge this is the first time that this system is assayed for the catalytic removal of N_2O. The temperature of 50 % conversion for these materials show little variation with Fe content and it is around 745 ºC, which is comparable to the temperatures previously reported for other Mn and Fe perovskites under similar operation conditions. The activity of those materials declines moderately with time on stream. Thus, for $CaMn_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-\delta}$ conversion of N_2O decreases from 55 % to 46% after 18 hours at 745 ºC.

The mechanism of N_2O decomposition follows a redox-type mechanism, involving: (a) dissociative chemisorption of N_2O on surface active sites with N_2 release, and (b) recombination of adsorbed oxygen species to gaseous O_2, or (c) molecular O_2 release through the direct interaction of N_2O with adsorbed oxygen. The efficiency of these redox cycles is closely linked to the mobility of surface oxygen, which is expected to determine the catalytic activity of perovskites. The variation of the non-stoichiometry with the temperature and the oxygen partial pressure of $CaMn_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ perovskites has been recently investigated in depth, making this system ideally suited to further investigate the role of non-stoichiometry on N_2O decomposition. Fig 1 shows the evolution of the N_2O, N_2 and O_2 concentrations in a stepwise temperature increase from 665 to 715 ºC, using $CaMn_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-\delta}$ as catalyst. Interestingly, an excess of oxygen release with regards to the expected considering the N_2O decomposition stoichiometry was detected during the temperature rise. This reveals that the stoichiometry of the perovskite quickly changes in response to the increment of temperature liberating oxygen. Since this process is occurring simultaneously to N_2O decomposition, formation of N_2 was also observed but as expected, time evolution of this gas does not show the maximum associated with temperature rise. Variation in δ and, accordingly, the evolution of O_2 concentration in the gas phase are entirely reversible with regards to temperature in the presence of N_2O. This behavior suggests the existence of two independent routes leading to the release of oxygen in this perovskite. Thus, the thermodynamic mechanisms control δ achieving the thermodynamic equilibrium by capturing/liberating O_2 from the surrounding atmosphere in response to the changes in temperature and oxygen partial pressure. Simultaneously, some surface vacancies can participate on the breaking of the N-O bond in N_2O as a part of a regenerative catalytic cycle yielding N_2 and O_2.

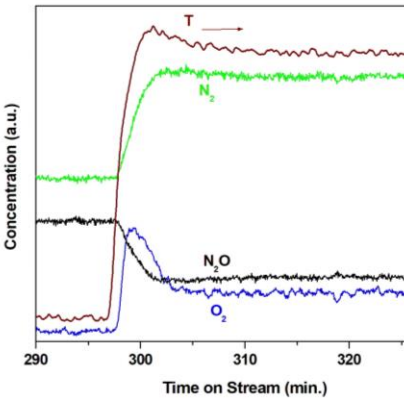


Figura 1. Evolution of the relative concentrations of N_2O, N_2 and O_2 using $CaMn_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-\delta}$ as catalyst and increasing the temperature from 665 to 715 ºC

Acknowlgedments
Financial support from projects SESPer Marie Sklodowska-Curie grant N° 74616, ACES2030 from “Comunidad de Madrid” and European Structural Funds to (P2018/EMT-4319) and Spanish government through the MICINN project CTM2017-82335-R is fully acknowledged.

CO-024

PRODUCCIÓN DE 5-ETOXIMETILFURFURAL DESDE AZÚCARES DERIVADOS DE LA BIOMASA USANDO ZEOLITAS EN PROCESOS DE 1 Y 2 PASOS

Tema: T3. Catálisis medioambiental.

B. Torres-Olea, C. García-Sancho, J.A. Cecilia, R. Moreno-Tost, P. Maireles-Torres
Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC), Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, 29071 Málaga, Spain
Benjamin@uma.es

El 5-etoximetilfurfural (EMF) es un compuesto derivado de la biomasa de interés por su alta densidad energética, similar a la de la gasolina. En este trabajo se ha estudiado el comportamiento de varias zeolitas comerciales en la producción de este biocombustible a partir de diferentes precursores. Partiendo de 5-hidroximetilfurfural (HMF), las zeolitas beta han proporcionado los resultados más prometedores. Sin embargo, el HMF es un intermedio de coste elevado, ya que reacciones secundarias limitan su rendimiento en la deshidratación de azúcares C6. Por lo tanto, es de interés que los catalizadores sean capaces de transformar materias primas más asequibles, presentes en la naturaleza, en EMF.

En este trabajo se ha comprobado la efectividad de la zeolita beta (relación molar Si/Al= 10) en la isomerización de glucosa a fructosa y su deshidratación a HMF, y posterior eterificación a EMF, en un solo paso en etanol, y en dos pasos mediante un sistema bifásico agua-etanol-metilisobutilcetona (MIBK).

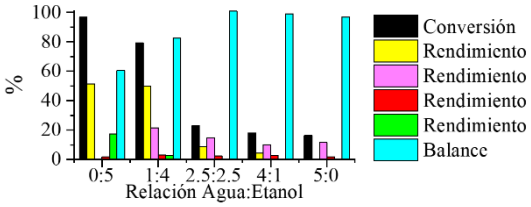


Figura 1
Resultados del tratamiento de glucosa en mezclas con diferentes relaciones etanol:agua (v:v), usando la zeolita beta (relación molar Si/Al= 10) como catalizador (condiciones experimentales: 5 ml de disolvente, 3 h, 160ºC)

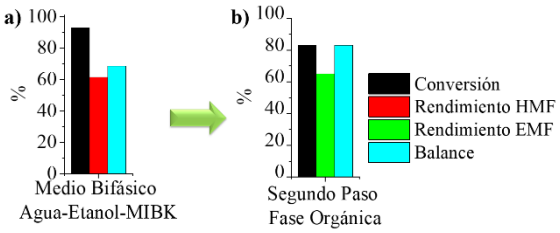


Figura 2
Producción de EMF en 2 pasos. a) Resultados de la deshidratación de glucosa en HMF en un sistema bifásico (condiciones experimentales: 1.5 ml agua, 1.5 ml etanol, 3.5 ml MIBK, 0.975 g $CaCl_2$, 30 min, 180ºC). b) Resultados de la eterificación de HMF para producir EMF (condiciones experimentales: 1.1 ml etanol, 3.5 ml MIBK, 140ºC, 3 h).

Los resultados muestran selectividades del 70% en la isomerización de glucosa a fructosa en un paso (Figura 1), etapa intermedia en la producción de furanos desde glucosa. Sin embargo, en medio acuoso la deshidratación parece estar severamente desfavorecida. El uso de disolventes de menor polaridad (etanol) disminuye el balance de materia, debido a la promoción de procesos de polimerización. Asimismo, la ausencia de agua facilita la deshidratación de la hexosa y se alcanza un rendimiento de EMF a 3 h del 17%. Desafortunadamente, la deshidratación de fructosa para originar furanos no tiene lugar de forma preferencial sobre otros caminos de reacción que desembocan en la polimerización y formación de huminas, que reducen severamente la selectividad del proceso.

La utilización de un sistema bifásico en el que se promueva la deshidratación de los azúcares, previa a la eterificación del HMF, puede ser más favorable respecto al método de producción de EMF desde azúcares o material biomásico en un solo paso. Aplicando un método en 2 pasos, en el primer paso se han encontrado rendimientos en la deshidratación de glucosa a HMF del 60% (Figura 2). La fase orgánica, donde se encuentra la mayor parte del HMF, puede recuperarse y someterse a una segunda etapa, donde tiene lugar la eterificación del HMF, lográndose rendimientos finales de EMF del 37%.

Agradecimientos
Agradecemos al Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades, a la Unión Europea (Fondos Feder: RTI2018-094918-B-C44 y UMA18-FEDERJA-171) y a la Universidad de Málaga por su financiación. C. García-Sancho agradece a los fondos FEDER su contrato postdoctoral (UMA18-FEDERJA-171). B. Torres-Olea agradece a la Universidad de Málaga su contrato predoctoral.

Comunicaciones Orales 6. Caracterización
Martes 19/10/2021 Hora: 10:00h – 11:00h (Salón de Actos)

CO-025

REGENERACIÓN DE CATALIZADORES DE AG/CAO-AL PARA LA REACCIÓN DE ELIMINACIÓN DE ÁCIDO ACÉTICO: CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA

Tema: T2. Caracterización.

M. Montaña[1,2,3], E. Rodríguez-Aguado[3], J.A. Cecilia[3], M. L. Casella[1], E. Rodríguez-Castellón[3], I.D. Lick[1]

1CINDECA(CONICET-UNLP-CIC), Depto. de Qca, FCE, UNLP, Calle 47 N° 257, La Plata 1900, Argentina. 2Depto de Ing. Qca, FI, UNLP, Calle 1 y 47 La Plata, 1900, Argentina. 3Depto de Química Inorgánica Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, 29071 Málaga, España

maia.montana@ing.unlp.edu.ar

Actualmente, en las refinerías se busca incorporar en la corriente de alimentación a la destilación primaria entre un 5-10% de bioaceites provenientes de pirolisis. Estos bioaceites presentan algunas propiedades indeseadas como la alta acidez y el alto contenido de oxígeno. La alta acidez, que provoca corrosión en la torre de destilación, es aportada por ácidos carboxílicos de cadena corta, principalmente por el ácido acético. Resulta imprescindible mitigar la acidez en una etapa previa y a baja temperatura (~150-200°C). En este trabajo se presentan resultados de actividad y regeneración de catalizadores de Ag/CaO-Al para la remoción de ácido acético en un medio no polar de n-decano.

Los catalizadores de 20% p/p CaO soportados en γ-Al_2O_3 (CaO-Al) se prepararon por la técnica de precipitación de carbonatos en medio alcalino seguido de calcinación a 600°C por 2 h. Estos materiales oxídicos se modificaron para la obtención de sistemas metálicos basados en plata por la técnica de impregnación a humedad incipiente. Para ello, se utilizaron dos niveles de concentración de plata, 1 y 10% p/p (1Ag/CaO-Al y 10Ag/CaO-Al). Los catalizadores se activaron mediante una reducción en H_2 (g) a 500°C por 2 h para obtener la fase activa Ag(0). Los materiales frescos y usados se caracterizaron por diversas técnicas. Ambos catalizadores presentan valores de superficie específica de 170 y 127 m^2/g para los catalizadores 1Ag/CaO-Al y 10Ag/CaO-Al, respectivamente. Los resultados de XPS sugieren que la fase soportada de plata se encuentra preferentemente en el estado metálico. El análisis cuantitativo del contenido superficial de Ag arroja valores de 1,5 y 10,9 %p/p para las muestras 1Ag/CaO-Al y 10Ag/CaO-A respectivamente, las cuales son similares a las nominales. Mediante microscopía TEM se obtuvieron tamaños de partícula promedio de Ag(0) de 2,9 nm y 4,1 nm para los catalizadores 1Ag/CaO-Al y 10Ag/CaO-Al, respectivamente y según HR-STEM se evidenció que estas nanopartículas se encuentran dispersas sobre la superficie (Figura 1). Además, los diagramas de DRX sugieren la presencia de CaO en ambos catalizadores y la presencia de fases cristalinas de plata en la muestra de mayor carga metálica.

Tabla 1-Reuso de catalizadores. Condiciones de reacción: t=2h, m_{cat}=370mg, T=200°C, V=30mL 1%p/v CH_3COOH en decano

Catalizador	Reacción	%CH_3COOH eliminado
1Ag/CaO-Al	1er Ciclo	94,4
	2do Ciclo s/regenerar	10,5
	2do Ciclo reducido	69,2
	2do Ciclo calcinado-reducido	85,8
	3er Ciclo calcinado-reducido	72,4

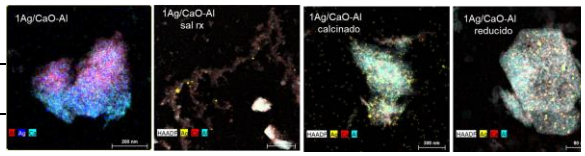


Figura 1-Imágenes HR-STEM. Catalizadores: a) 1Ag/CaO-Al, b) 1Ag/CaO-Al usado,c) 1Ag/CaO-Al cal y d) 1Ag/CaO-Al red

La reacción de eliminación de ácido acético se llevó a cabo en un reactor batch a 2,8 kg/cm^2 de presión, a 200°C y durante 2 h. En estas condiciones se alcanzó una eliminación del 94,4 y 97,5% para los catalizadores 1Ag/CaO-Al y 10Ag/CaO-Al, respectivamente. Sin embargo, tal como se ha estudiado previamente, sobre la superficie catalítica se forman depósitos de compuestos carbonosos como acetatos y carbonatos que aumentan con el contenido de plata y la menor dispersión de la fase activa. Estos depósitos, evidenciados mediante DRX, TGA, STEM y XPS, generan una desactivación del catalizador (Tabla 1) y, por lo tanto, es necesario someterlo a tratamientos de regeneración antes de ser utilizado en un segundo ciclo. Un único tratamiento térmico en atmósfera reductora de H_2(g) resulta ineficiente para lograr la regeneración. En cambio, el tratamiento resulta exitoso, al realizar un proceso de calcinación intermedio y posteriormente un tratamiento térmico reductor. El tratamiento en atmósfera oxidante permite eliminar un alto porcentaje de las fases carbonosas mientras que el tratamiento reductor posterior activa nuevamente las fases metálicas soportadas. En la Figura 1 se muestran los mapeos obtenidos en HR-STEM conforme avanza el proceso de regeneración, observándose los cambios en los cubrimientos de las nanopartículas de plata dispersa en la superficie del catalizador. Además, por XPS se observa en la muestra un aumento del contenido de carbono para el catalizador usado en reacción. Luego de la calcinación el contenido carbono disminuye, a expensas de una oxidación de la plata, y la reducción posterior conduce nuevamente a la obtención de un catalizador metálico y activo. Estos resultados constituyen un proceso catalítico heterogéneo prometedor en la integración de las refinerías actuales.

Agradecimientos:
Los autores agradecen el financiamiento de CONICET, ANPCyT (PICT 2015 -0737), UNLP, AUIP, a la Dra. M. Laura Barbelli y al Ing. P. Hernán Bideberripe por asistencia técnica y al Proyecto RTI2018-099668-BC22 del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades y fondos FEDER.

CO-026

LOW-DIMENSIONAL MATERIALS FOR PHOTO- AND ELECROCATALYSIS: INSIGHTS FROM ADVANCED TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY

Tema: T2. Caracterización.

L. Lajaunie[1], D.M. Tobaldi[2], H. Wu[3], S.A. Sergiienko[4], J.J. Quintana Gonzalez[1], J.J. Calvino[1], A.B. Hungría[1], J.C. Hernández Garrido[1], A.V. Kovalevsky[4], P. Miele[3], J.A. Labrincha[4] and D. Voiry[3]

1 Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Universidad de Cádiz, Spain
2 CNR Nanotec, Institute of Nanotechnology, Campus Ecoteckne, Lecce, Italy.
3 Institut Europeen des Membranes, IEM, UMR 5635, Université Montpellier, ENSCM, Montpellier, France
4 Department of Materials and Ceramics Engineering, CICECO – Aveiro Institute of Materials, University of Aveiro, Portugal. luc.lajaunie@uca.es

A lot of efforts have been made in the last years in the development of new photo- and electrocatalysts. Low-dimensional materials, and 2D materials formed from lamellar compounds in particular, such as graphene, transition metal dichalcogenides (TMD) and MXene have attracted particular attention since Geim's founding work. They are Earth abundant materials and showed promising results for key electrochemical and catalytic processes such as hydrogen evolution reaction (HER) and CO_2 reduction reaction (CO_2RR). In addition, their properties can be strongly modified by either phase nanoengineering and by introducing defects (vacancies, heteroatoms…). However, in order to retrieve the proper structure/property relationship, it is of uttermost importance to be able to directly evidence and quantify these defects and phase modifications at the nanoscale. On the other hand, transmission electron microscopy (TEM) has undergone a profound technological revolution this last decade resulting from the development of aberration correctors, monochromators, spectrometers, sample-holders and imaging detectors... This new 'advanced microscopy' provides access to structural, chemical and physical information with a spatial resolution better than one angstrom and a spectral resolution better than 100 meV.

In this work, we report the synthesis, structural and chemical characterizations as well as the determination of the catalytic performances of several low-dimensional materials including: *(i)* graphene-, TMD- and MXene-based heterostructures, *(ii)* single-atom catalysis (SACs) materials supported on nanocarbons and MoS_2 nanosheets, and *(iii)* functionalized Cu-based nanostructures. The targeted catalytic reactions include photocatalytic pollutants removal, HER, CO_2RR, and nitrate reduction reaction (NO_3RR). For instance, we report a single pass CO_2 to CO conversion efficiency of 2.9 % cm^{-2} and a 3.4 % solar-to-ammonia efficiency from nitrate for Ni and Fe SACs, respectively. Through these different nanostructures, we will focus our presentation on how to combine various TEM techniques (electron diffraction, high-resolution imaging including image simulations and electron spectroscopies) in order to obtain a complete picture of the structure and local chemical order of the catalysts (**Figure 1**). The complementarity with other spectroscopies, in particular Raman and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) will also be highlighted.

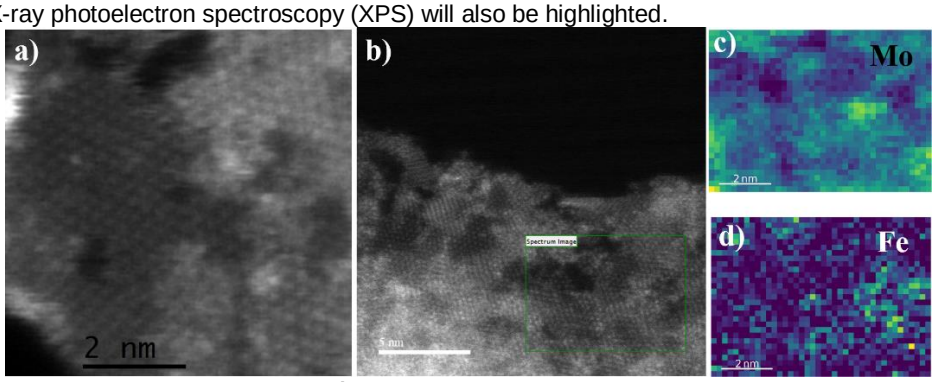


Figure 1: Fe-SACs on MoS_2
a) HR-TEM high-angle annular dark-field (HAADF) image. b) HR-TEM HAADF image. The green square highlights the area use to perform electron energy-loss spectroscopy (EELS) analyses. c) and d) EELS Mo and Fe chemical maps, respectively

Acknowledgments
The authors acknowledge the use of (S)TEM instrumentation provided by the National Facility ELECMI ICTS ("Division de Microscopía Electrónica", Universidad de Cádiz, DME-UCA). We also acknowledge funding from the Andalusian regional government (FEDER-UCA-18-106613), the European Union's Horizon 2020 research and innovation program (grant agreements 823717 ESTEEM3, and 804320 2D-4-CO2), and the Spanish Ministerio de Economía y Competitividad (PID2019-107578GA-I00).

SECAT 2021 Nuevos Retos de la Catálisis en Química, Medio ambiente y Energía
VALENCIA
18-20 OCTUBRE 2021

CO-027

CATALIZADORES DE CARBURO DE VANADIO PARA LA REDUCCIÓN DE CO2 MEDIANTE LA REACCIÓN INVERSA DE DESPLAZAMIENTO DE GAS DE AGUA: PAPEL DE VACANTES DE CARBONO

Tema: T2. Caracterización.

A. Pajares[1,2], H. Prats[3], A. Romero[3], F. Viñes[3], P. Ramírez de la Piscina[1], R. Sayós[3], F. Illas[3], N. Homs[1,2,*]

[1]*Department de Quimica Inorgànica i Orgánica, Secció de Química Inorgánica & Institut de Nanociència i Nanotecnologia (IN2UB), Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1-11, Barcelona 08028*
[2]*Catalonia Institute for Energy Research (IREC), Jardins de les Dones de Negre 1, Barcelona 08930*
[3]*Department de Ciència de Materials i Química Física & Institut de Química Teòrica i Computacional (IQTCUB), Universitat de Barcelona, Marti i Franquès 1-11, Barcelona 08028*
*narcis.homs@qi.ub.edu

La utilización de CO_2 como fuente de carbono en procesos de la industria química es atractiva desde el punto de vista medioambiental, y el CO_2 puede constituir además una fuente barata y abundante de carbono para determinadas trasformaciones de interés. En este sentido, la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (RWGS):

$$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O;\ \Delta_r H^o = 40.5\ kJ\ mol^{-1}$$

se considera una ruta viable para la obtención de CO a partir de CO_2. Si la RWGS se lleva a cabo con exceso de H_2, el gas de síntesis obtenido se podría utilizar en procesos bien establecidos, como la reacción de Fischer-Tropsch o la síntesis de metanol.

Recientemente, tanto mediante estudios teóricos usando DFT (*density functional theory*), como experimentales se ha demostrado que los carburos de los metales de transición (CMT), en especial del grupo 6, pueden ser altamente efectivos en la captura y conversión de CO_2 mediante su reacción con H_2.

En este trabajo, abordamos el estudio tanto experimental como teórico de la RWGS con catalizadores VCx. En él se describe el papel crucial que juegan las vacantes de carbono en las propiedades químicas de superficie de los catalizadores VC_x, que determinan su comportamiento en la activación de CO_2 y por tanto en la RWGS.

Se ha llevado a cabo la preparación de nuevos catalizadores basados en carburo de vanadio (VC_x) con distintas características, que han resultado activos en la RWGS. Experimentalmente se relaciona un mejor comportamiento catalítico de los VC_x con la presencia de la fase V_8C_7. Cálculos DFT de los perfiles de reacción revelan el papel clave que desempeñan las vacantes de carbono superficiales en la RWGS.

Se han estudiado dos muestras diferentes de VC_x, VC-1 y VC-2, que se han preparado mediante un método sol-gel usando 4.5-dicyanoimidazol como precursor de carbono y $VOCl_3$ y VO(isopropóxido)$_3$ como precursores de vanadio, respectivamente. Ambas muestras se trataron térmicamente a 1373 K bajo atmósfera de Ar, y se caracterizaron por diversas técnicas antes y después de la reacción: isotermas de adsorción-desorción de N_2, difracción de rayos X, reducción con H_2 a temperatura programada, microscopía electrónica de transmisión acoplada a difracción electrónica de precesión (TEM-PED), espectroscopias Raman y fotoelectrónica de rayos X. Asimismo se ha estudiado la quimisorción y reactividad de CO_2 mediante análisis calorimétrico con termogravimetría y por espectroscopia infrarroja. Los test catalíticos se llevaron a cabo en un reactor tubular de lecho fijo a 0.1 MPa, utilizando una mezcla de composición $CO_2/H_2/N_2$=1/3/1 y velocidad espacial de 3000 h^{-1}. El comportamiento catalítico en la RWGS se estudió entre 573 K y 873 K. Ambos catalizadores, VC-1 y VC-2 son materiales mesoporosos.

Los resultados del análisis TEM-PED indican la presencia mayoritaria de la fase cubica estequiométrica VC en VC-1, mientras que para el VC-2 la fase mayoritaria es la V_8C_7. Tanto los estudios teóricos cómo experimentales indican que la adsorción de CO_2, que es una etapa limitante en la RWGS, tiene lugar de forma disociativa, generando CO y se ve favorecida en presencia de vacantes de carbono. El calor de adsorción promedio de CO_2 en VC-2 (-0.54 eV) es mayor que en VC-1 (-0.25 eV). Estos valores están de acuerdo con las estimaciones DFT de calores de adsorción de CO_2 en VC con vacantes (V_8C_7), y en VC estequiométrico. Ambos catalizadores presentan una actividad catalítica baja a temperaturas por debajo de 673 K. Sin embargo, la conversión de CO_2 aumenta con la temperatura alcanzando valores del 33% y 44% para VC-1 y VC-2 a 873 K, respectivamente. Ambos catalizadores producen como único subproducto CH_4 y presentan una selectividad a CO muy alta, cercana al 100% a 773 K, siendo la de VC-2 mayor que la de VC-1 en todo el rango de temperaturas estudiado. Las diferentes características de VC-1 y VC-2 se ven reflejadas directamente en los valores de energía de activación aparente para la producción de CO, 76±4.0 y 53.4±3.8 kJ mol^{-1}, respectivamente. El presente trabajo destaca la importancia que pueden tener las vacantes de carbono en las características superficiales de los CMT y por tanto en sus propiedades catalíticas.

Comunicaciones Orales 7. Catálisis medioambiental II
Martes 19/10/2021 Hora: 11:30h – 13:30h (Paraninfo)

CO-028

ENHANCED PROPERTIES OF ALKALI-DOPED COBALT SPINEL CATALYSTS FOR LOW TEMPERATURE N_2O DECOMPOSITION

Tema: T3. Catálisis medioambiental.

Serrano Lotina, Ana; Alvarez Galvan, Consuelo; Pérez Ferreras, Susana; Iglesias Juez, Ana; Ávila García, Pedro.

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC).

The Global Warming Potential of N_2O is 298 times that of CO_2 but it also depletes the stratospheric ozone layer. Nitrous oxide emissions from human activities have gone up by 30% since 1980, faster than scientists had previously assumed. Nitric acid plants are responsible of most of the industrial emissions because little progress has been made for controlling N_2O emissions. The most active systems for low temperature N_2O decomposition consist of noble-metal supported catalysts, metal exchanged zeolites and mixed metal oxides. Recently, we have patented (ES202030167) a new system based on alkali promoted-Co_3O_4 catalysts (under licensing process) with astonishing activity and very high stability at low temperature under real conditions. The aim of this work is to correlate the activity of the patented catalysts in N_2O decomposition with their physico-chemical properties.
Two series of catalysts containing K or Cs were prepared by a new synthesis route and tested for low temperature N_2O decomposition. They were also characterized by multiple techniques such as: XRD, N_2 isotherms, XPS, SEM, TEM, XANES, EXAFS and in situ TPR studies by XAS.
Fig.1 presents the results from the best catalyst found in the literature tested under similar real conditions ((1000 ppm N_2O, 0.5% H_2O and 3% O_2) compared with one example of each series together with the non-promoted Co_3O_4 catalyst. The alkali promoters, K and Cs, stunningly increase catalytic activity leading to the complete conversion of N_2O at low temperatures (330 °C).

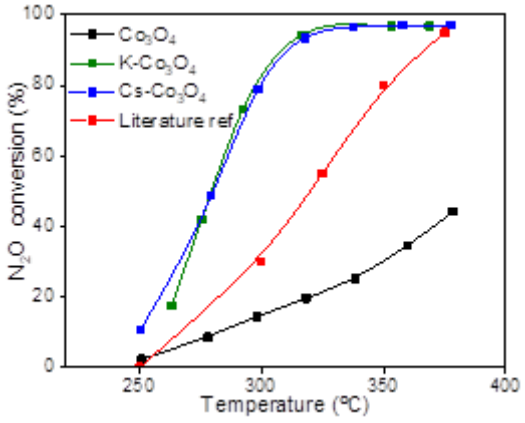


Figure 1. Catalytic activity for N_2O decomposition under industrial conditions (1400 ppm N_2O, 3% O_2, 0.5% H_2O; GHSV= 50330 h^{-1}

This synthesis method directly affects the cobalt spinel formation process, generating a material with a smaller particle size, as evidenced by X-ray diffraction and by scanning electron microscopy (SEM) and with an alteration of the lattice distances caused by the incorporation of the alkaline cations. Furthermore, the Co^{3+}/Co^{2+} ratio of the resulting spinel is different from the stoichiometric conventional one (as infers from XPS and XAS measurements) which significantly alters the physico-chemical properties of the material. A higher reducibility and oxygen mobility of the non-stechiometric spinels lead to clearly different and improved catalytic properties compared to the conventional spinel when evaluated for N_2O decomposition under real industrial conditions.

Acknowledgements: This work has been financed by the Spanish government through the MICINN project CTM2017-82335-R. XAS experiments were performed at CLAESS beamline at ALBA Synchrotron with the ALBA staff collaboration

CO-029

DIFFERENT STRATEGIES TO CONTROL THE SELECTIVITY OF GRAPHENE-SUPPORTED RUTHENIUM NANOPARTICLES

Tema: T3. Catálisis medioambiental.

C. Cerezo-Navarrete[1], A. García-Zaragoza[1], M. Puche[1],Y. Mathieu,[1] L.M. Martínez-Prieto[1], A. Corma[1]

1 ITQ, Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Av. de los Naranjos S/N 46022, Valencia, Spain.

luismiguel.martinez@csic.com

Many industrial catalysts consist of well-dispersed metal nanoparticles (MNPs) supported on high surface area materials. However, supported MNPs present a large number of surface atoms of different nature, which is generally reflected in a great diversity of catalytically active sites with different reactivity. Since these different surface active sites can transform the substrates in different ways, to control the selectivity of supported MNPs is still a challenge. In this line, we can find different strategies to control the selectivity of supported MNPs: (i) by means of the functionalization of the support, which introduces new active sites that can work in a collaborative way with the metal centers (**Figure 1a**), (ii) via the introduction of a second metal that transforms the surface chemistry of MNPs and (iii) through the use of ancillary ligands that can modify the MNP surface.

Following these strategies, we have modulated the selectivity of graphene-supported Ru NPs prepared by an organometallic approach,[1] where the organometallic precursor Ru(COD)(COT) (COD: cyclooctadiene; COT: cyclooctatriene) is decomposed under hydrogen in the presence of a reduced graphene oxide (rGO). More specifically, by modifying the graphene support with functionalities such as NH_2 groups, we improved the selectivity of Ru NPs (**Ru@NH_2-rGO**) in the hydrogenation of fatty acids to alcohols (**Figure 1a**).[2] In addition, through the introduction of a second metal such as platinum, we were able to enhance the selectivity of **Ru@NH_2-rGO** in the hydrogenation of acetophenone to 1-phenylethanol (**Figure 1b**). This bimetallic material also showed a high activity and selectivity in the hydrogenation of hydroxymethylfurfural (HMF), a biomass platform molecule.[3] Finally, we were also able to control the selectivity of graphene-supported Ru NPs (**Ru@rGO**) by the use of organic modifiers, such as pyrene-tagged N-heterocyclic carbenes (**Ru@rGO/pyr-IMes; Figure 1c**).[4]

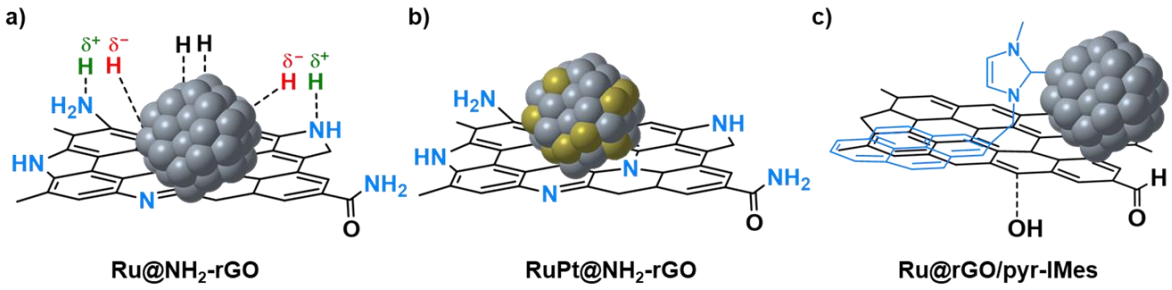


Figure 1. a) Ru NPs supported on rGO functionalized with NH_2 groups (**Ru@NH_2-rGO**). b) Bimetallic Ru-Pt NPs supported on NH_2-rGO (**RuPt@NH_2-rGO**). c) Ru NPs supported on rGO and modified with pyrene-tagged N-heterocyclic carbenes (**Ru@rGO/pyr-IMes**).

[1] L. M. Martínez-Prieto, B. Chaudret, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 376.
[2] L.M. Martínez-Prieto, M. Puche, C. Cerezo-Navarrete, B. Chaudret, *J. Catal.*, **2019**, *377*, 429-437.
[3] C. Cerezo-Navarrete, Y. Mathieu, M. Puche, C. Morales, P. Concepción, L. M. Martínez-Prieto, A. Corma, *Catal. Sci. Tech.* **2021**, *11*, 494-505.
[4] A. García-Zaragoza, MSc thesis, **2021**.

CO-030

DESARROLLO DE ESPUMAS DE ÓXIDO DE HIERRO PARA SU APLICACIÓN EN LA ELIMINACIÓN DE MICROCONTAMINANTES DEL AGUA MEDIANTE CWPO EN CONTINUO.

Tema: T3. Catálisis medioambiental.

J. Nieto-Sandoval[1], C. di Luca[2], E. Gomez-Herrero[1], N. Inchaurrondo[2], M. Munoz[1], Z. M. de Pedro[1], J. A. Casas[1]

1 Departamento de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Madrid, Ctra. Colmenar km 15, 28049 Madrid, España

2 Departamento de Ingeniería Química-Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata e Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMACONICET), Av. J. B. Justo 4302, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina.

e-mail: jose.casas@uam.es

El proceso CWPO (Catalytic Wet Peroxide Oxidation) presenta un gran potencial como tratamiento terciario para la eliminación de microcontaminantes que no pueden ser completamente degradados en las Estaciones de Tratamiento de Aguas Residuales (EDARs) empleando tratamientos convencionales. Esta tecnología se basa en la generación de radicales hidroxilo (HO·) a partir de peróxido de hidrógeno en presencia de catalizadores de hierro soportados. La mayor parte de los estudios de la literatura emplean catalizadores en polvo, de manera que su separación y reutilización supone una limitación de cara a operar en continuo y a la hora de escalar el proceso. En este contexto, el desarrollo de catalizadores de hierro sobre materiales estructurados se muestra como una alternativa prometedora. El objetivo de este trabajo es el desarrollo de espumas decoradas con óxido de hierro que resulten activas y estables para el tratamiento en continuo de una corriente acuosa contaminada con fármacos persistentes (metronidazol (MNZ), sulfametoxazol (SMX) y carbamazepina (CBZ)). Para ello, se sintetizaron tres catalizadores empleando como soportes espumas de diversa naturaleza (Al_2O_3, SiC y ZrO_2) siguiendo un método optimizado que permite lograr una adecuada fijación del hierro y su presencia en forma de óxido (adsorción iónica, secado por microondas, calcinación y reducción). Los catalizadores se caracterizaron mediante diversas técnicas resumiéndose los resultados más relevantes en la Tabla 1.

Tabla 1- Propiedades principales los catalizadores estructurados de hierro.

Cat.	ρ (g cm^{-3})	pH_{PZC}	Fe (% wt.)	dp (nm)	Θ_C agua (º)
Fe/Al_2O_3	3,85	6,4	2,51	154	29
Fe/SiC	3,2	5,8	2,12	172	37
Fe/ZrO_2	5,75	10	0,90	287	139

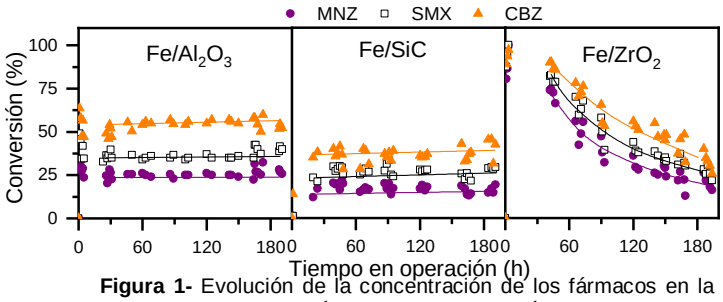


Figura 1- Evolución de la concentración de los fármacos en la CWPO. ($[Fármaco]_0$ = 100 µg L^{-1}; $[H_2O_2]_0$ = 1,45 mg L^{-1}).

Se llevaron a cabo reacciones a temperatura ambiente operando en continuo (> 200 h) para el tratamiento de una corriente acuosa (1 mL min^{-1}, pH = 5) contaminada con una mezcla de los tres fármacos (100 µg L^{-1} cada uno). Las espumas catalíticas resultaron activas y estables (Figura 1), con la excepción de Fe/ZrO_2 que mostró una progresiva desactivación debido a la lixiviación del hierro presente en el sólido, lo que indica una débil interacción del Fe con la ZrO_2 durante la síntesis del catalizador. Por otro lado, el aumento del tiempo de espacial dio lugar a una mayor conversión de los fármacos alcanzando valores del 73%, 83% y 90% para MNZ, SMX y CBZ, respectivamente con el catalizador Fe/Al_2O_3. El aumento de la dosis de H_2O_2 por encima de la estequiométrica dio lugar a una menor eficiencia del tratamiento al producirse reacciones competitivas entre los propios radicales. Finalmente, se estudió el efecto de la presencia de materia orgánica natural (ácidos húmicos) en el medio de reacción, no observándose disminución de la conversión para SMX y CBZ, mientras que la conversión de MNZ si se vio ligeramente reducida. Cabe destacar que, tras más de 400 h de operación en distintas condiciones, las espumas catalíticas Fe/Al_2O_3 y Fe/SiC mostraron una alta actividad y estabilidad en el proceso.

Agradecimientos

Los autores agradecen la ayuda recibida del Ministerio de Economía y Competitividad de España (MINECO) a través del proyecto PID2019-105079RB-I00 y de la Comunidad de Madrid a través del proyecto P2018/EMT-4341. J. Nieto-Sandoval y M. Munoz agradecen al MINECO la concesión de su contrato FPI (BES-2017-081346) y Ramón y Cajal (RYC-2016-20648), respectivamente. E. Gomez-Herrero agradece a la Comunidad de Madrid

y el Programa Operativo de Empleo Juvenil por el contrato posdoctoral (PEJD-2019-POST/AMB-15764). C. di Luca y N. Inchaurrondo agradecen el apoyo económico a CONICET (PIP 112-201701-00844CO), UNMdP y ANPCyT (PICT-2017-3729, PICT-2017-2322).

SECAT 2021
Nuevos Retos de la Catálisis en Química, Medio ambiente y Energía
VALENCIA
18-20 OCTUBRE 2021

CO-031

MEJORA DE LA ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD EN LA REDUCCIÓN CATALÍTICA DE NITRATO MEDIANTE UTILIZACIÓN DE SOPORTES CARBONOSOS Y CONTROL DEL RÉGIMEN DE TRANSFERENCIA DE MATERIA.

Tema: T3. Catálisis medioambiental.

D.T. González, A. Marí, J.A. Baeza, L. Calvo, M.A. Gilarranz
Departamento de Ingeniería Química, C/ Francisco Tomás y Valiente 7, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain.
dydia.gonzalez@uam.es

La reducción catalítica es una técnica de eliminación de nitrato en aguas potables mediante la utilización de hidrógeno, en condiciones de presión y temperatura cercanas a la del ambiente. El mecanismo más aceptado consta de un proceso en dos etapas: la reducción de nitrato a nitrito y en la segunda la reducción de nitrito a nitrógeno o amonio a través de las especies intermedias que contienen nitrógeno adsorbidas en la superficie del catalizador. La UE establece concentraciones límites en aguas potables tanto para nitrato, nitrito como para amonio. Por lo que uno de los retos de este tratamiento es establecer un control adecuado de la selectividad a productos no deseados. Así, el objetivo de este trabajo es estudiar el efecto de utilizar soportes basados en carbono con distinto ordenamiento estructural de catalizadores de Pd-Cu en la reducción catalítica de nitrato. Asimismo, se evalúa la influencia de la disponibilidad de hidrógeno durante la reacción mediante parámetros que describen la transferencia de materia, con el fin de controlar la selectividad.

Los soportes utilizados para la síntesis de los catalizadores fueron: carbón activado (AC), nanofibras de carbono (CNF), óxido de grafeno reducido (rGO), grafito (G) y carbon black (ENS 250 y ENS350). Estos soportes fueron caracterizados por isotermas de adsorción – desorción de nitrógeno, difracción de rayos X y resistividad eléctrica. La fase metálica del catalizador fue un 5 % en peso de Pd-Cu (2:1). Los catalizadores sintetizados se caracterizaron por TEM con el fin de determinar la dispersión de la fase metálica. La reducción catalítica de nitrato (100 mg/L) se llevó a cabo en un reactor encamisado tipo slurry con control de temperatura (30 ºC), presión atmosférica y agitación constante (800 rpm). Para evaluar la actividad catalítica, se determinó la concentración de nitrato, nitrito mediante cromatografía iónica.

Los resultados obtenidos mostraron que los catalizadores sintetizados sobre soportes con alta superficie específica y con nanopartículas metálicas de un menor tamaño en general son más activos, alcanzando una conversión prácticamente total de nitrato. Sin embargo, se observó también una buena actividad cuando se utilizó un catalizador que presentaba una superficie específica más baja y nanopartículas relativamente grandes, pudiendo atribuirse su comportamiento a la alta conductividad del soporte. Los catalizadores con soportes con una moderada/alta conductividad mostraron también una menor selectividad a amonio. La mejora de la selectividad se puede atribuir a una mejor transferencia de carga entre el metal y el soporte, favoreciendo la reducción de especies intermedias. La disminución del caudal de hidrógeno en la reacción dio lugar a limitaciones de transferencia de materia gas-líquido, de acuerdo con los parámetros calculados que describen el régimen de control. Esta reducción de hidrógeno en el medio de reacción provocó una disminución de la selectividad a amonio (Figura 1). La utilización de soportes conductores de carbón y el control del régimen de transferencia de materia pueden utilizarse como estrategia para la mejora en la selectividad a nitrógeno de la reacción.

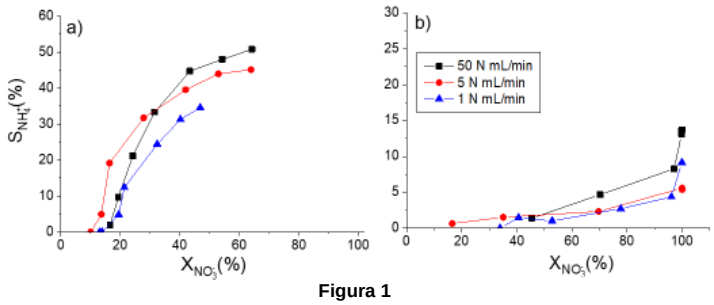


Figura 1
Selectividad a amonio vs. conversión de nitrato para a) Pd-Cu/rGO; b) Pd-Cu/ENS350 a diferentes caudales de hidrógeno.

Agradecimientos
Los autores agradecen enormemente el apoyo de la Agencia Estatal de Investigación Española (AEI, RTI2018-098431-BI00). Dydia Tanisha González agradece a la Comunidad de Madrid una beca de investigación (PEJ-2020-AI/AMB-17551) y Adrián Marí agradece a la AEI española una beca de investigación (PRE-2019-088601).

CO-032

CO-ASSISTED NO REDUCTION ON CERIA-ZIRCONIA WITH LOW METAL CONTENT (PT, AG, CU OR CO): FORMULATIONS FOR TWCS

Tema: T3. Catálisis medioambiental.

J.C. Martínez Munuera[1], L. Castoldi[2], R. Matarrese[2], L. Lietti[2], A. García García[1]
[1] *Grupo MCMA, Departamento de Química Inorgánica e Instituto de Materiales, Universidad de Alicante, Carretera San Vicente del Raspeig s/n, 03690 San Vicente del Raspeig, España.*
[2] *Laboratory of Catalysis and Catalytic Processes (LCCP), Dipartimento di Energia, Politecnico di Milano, Via La Masa 34, 20156 Milano, Italia.*
a.garcia@ua.es

Modern three-way catalysts (TWCs) for aftertreatment systems are remarkably effective for removing nitrogen oxides (NOx), carbon monoxide (CO) and hydrocarbons (HC) from gasoline-fuelled vehicles. Due to the development of efficient last-generation gasoline combustion engines, exhaust temperatures significantly reduced resulting in a significant challenge for current emissions control catalysts. To date, commercial TWCs have been traditionally developed with formulations composed of platinum group metals (PGMs) supported on durable inorganic oxides. PGMs are very active towards pollutants removal but are featured by a very high and fluctuating cost. Accordingly, the development of more inexpensive and efficient catalysts, which can operate at the required lower temperatures, is essential. In this work, several ceria-zirconia based catalysts with very low metal contents have been prepared, characterized and tested for the model reaction (CO-assisted NO reduction) in order to evaluate the effective applicability of such catalytic materials in aftertreatment systems, analysing the influence of the components in the reaction mixture.

$Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ support was synthesized by means of the conventional coprecipitation method in alkaline media. Catalysts were prepared by incipient wetness impregnation of the support with the corresponding metal precursors solutions, loading different percentages by weight (Cu: 0.20 wt.%, Co: 0.19 wt.%, Ag: 0.34 wt.%, Pt: 0.61 wt.%) in order to have the same molar composition. The obtained solids were calcined for 1 hour at 500°C. The catalysts were characterized in terms of textural and structural properties (XRD, XPS, N_2 adsorption isotherm, H_2-TPR, Raman spectroscopy). The oxygen storage capacity (OSC) parameter was also obtained at 150ºC for all the samples by TG-MS equipment (employing a pre-oxidation step followed by a CO oxidation stage). Catalytic activity was evaluated in a wide temperature interval (TPR from 40ºC up to 500ºC) using 86 mg of the sample mixed with an equal weight of quartz. For all the catalytic tests, the gas flow was fixed at 170 ml/min (WHSV of 90000 h^{-1}). All the catalysts were pretreated using 5% O_2 under helium for 20 min at 500ºC. Catalytic activity was analysed with different gas mixtures to investigate the effect of the presence of the various components (CO, O_2, H_2O, NO).

In the CO+O_2 reaction the results indicate a complete conversion of CO for all the catalysts at temperatures lower than 400°C, except for the undoped ceria-zirconia. Depending on the nature of the metal incorporated, the catalytic activity follows the order: $Cu/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ > $Ag/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ > $Co/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ ≈ $Pt/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ > $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$. $Cu/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ achieves the highest activity due to the synergism of copper entities and cerium centers due to the interfacial interactions promoting catalytic activity. In this sense, the OSC values obtained by the different catalysts can be correlated linearly with the $T_{50\%}$ values of CO oxidation. Conversely, significant change of the catalyst reactivity is observed with stoichiometric CO + NO mixture: in this case $Pt/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ exhibits the best catalytic performance, truly characterized by a CO-assisted NO reduction process with N_2 formation as predominant product (and minor generation of N_2O at low temperatures and NH_3, due to parallel reactions). The response of the $Cu/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ formulation is completely different and the CO oxidation proceeds first and, in a subsequent step, NO is reduced over the “nascent” oxygen vacancies created by CO oxidation with the own oxygen lattice of ceria-zirconia. When O_2 is introduced in the reaction stream, the NO reduction capacity is dramatically decreased. $Ag/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ behaviour is more similar to that of copper than that of platinum. The study is also accompanied by a FTIR investigation under *operando* conditions aiming at the characterization of the surface species during the ongoing reaction.

Acknowledgments
The authors gratefully acknowledge the financial support of Generalitat Valenciana (PROMETEO/2018/076 project) and the Spanish Ministry of Science and Innovation (PID2019-105542RB-I00 project) and the UE-FEDER funding. JCMM also acknowledges Spanish Ministry of Science and Innovation for the financial support through a FPU grant (FPU17/00603) and a FPU mobility grant (EST19/00894).

Comunicaciones Orales 8. Química fina
Martes 19/10/2021 Hora: 11:30h – 13:10h (Salón de Actos)

CO-033

SYNTHESIS OF POROUS POLY-ARYLTHIOETHERS BY PD-CATALYSED C–S/C–S METATHESIS AND CATALYTIC APPLICATION IN ALKYNE SEMI-HYDROGENATION

Tema: T5. Química fina.

M.A. Rivero-Crespo[1], G. Toupalas,[1] B. Morandi[1]
1 ETH Zürich, Vladimir-Prelog-Weg 1-5/10, 8093 Zürich, Switzerland.
rimiguel@org.chem.ethz.ch

Porous organic polymers have shown a number of promising properties in several fields including catalysis; however, their application is usually hampered due to the lability of their linkages (imine, boroxine, etc.) under mild conditions: water, acids or temperature. Inspired by the outstanding chemical, mechanical and thermal resistance of the 1D polymer polyphenylene sulphide (PPS), we have designed a new family of 2D and 3D poly-arylthioethers, synthesised via a mild and reversible Pd-catalysed C–S/C–S metathesis-based method, that merges the attractive features common to porous polymers and PPS in a single material. In addition, the method is highly modular, allowing to easily introduce application-oriented functionalities in the materials for a series of environmentally relevant applications including metal capture, metal sensing and heterogeneous catalysis. Moreover, despite their extreme chemical resistance, the polymers can be easily recycled to recover the original monomers, offering an attractive perspective for their sustainable use. In a broader context, these results clearly demonstrate the untapped potential of emerging single-bond metathesis reactions in the preparation of new, recyclable materials. After performing preliminary kinetic experiments to find the optimal conditions for the polymerization reactions, several materials with either 2D and 3D geometry were synthesized in gram scale with good yields (Figure 1a). The extent of the polymerization was confirmed by FT-IR by measuring the disappearance of the bands associated to pendant –SPh groups. The polymers show extreme chemical stability towards strong acids, bases, oxidizing and reducing agents. The materials show good porosity measured by N_2 physisorption reaching up to 526 m^2g^{-1} with a pore size defined between 1 – 4 nm. Such porosity can potentially make the materials able to accommodate and interact with different molecules, which make them have great potential for different applications such as gas sorption, catalysis or sensing. Indeed, different metals can be captured by the materials including Pd. The composite Pd^{2+}@**P1** shows high catalytic activity for the Suzuki cross coupling (99%) and the industrially-relevant semi-hydrogenation of alkynes with excellent selectivity (>96%, Figure 1b). More importantly, the material can be reused for at least 6 cycles with similar catalytic activity and selectivity (Figure 1c). Moreover, the materials are able to stabilize Pd single atoms even under reducing conditions (H_2, 300 °C) as shown by EXAFS (Figure 1d). This is highly relevant in order to use this new class of materials as supports for single atom catalysts.

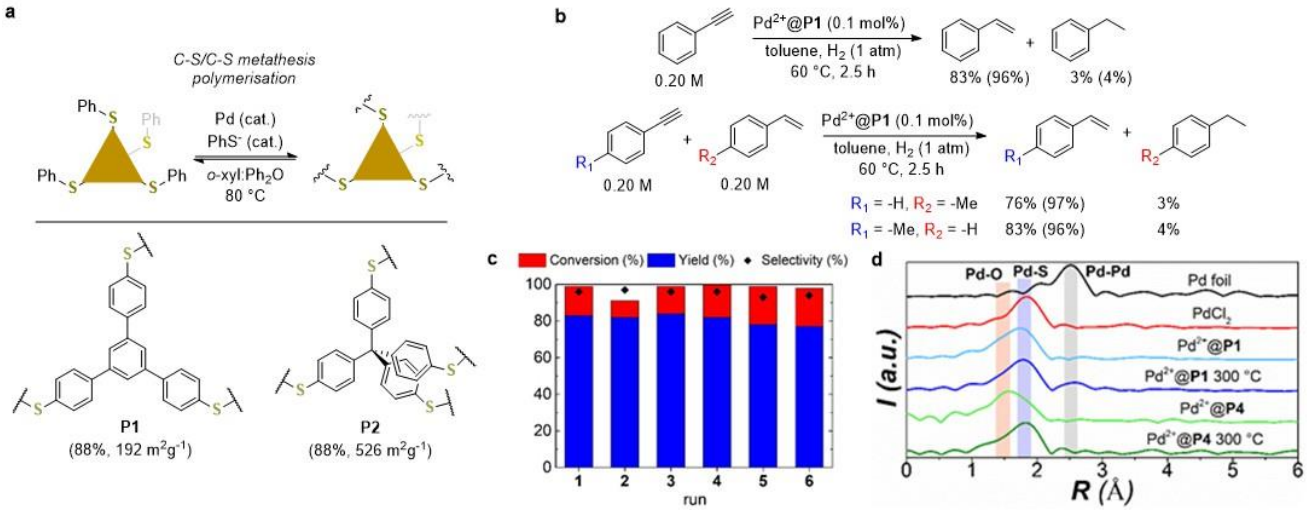


Figure 1. a Polymerization reaction to give both 2D and 3D porous polymers. **b** Catalytic application of Pd^{2+}@**P1** in the selective semi-hydrogenation of alkynes. Yields are shown and values in parentheses stand for selectivity of semi- vs. complete hydrogenation. **c** Reusability of the catalyst in the selective semi-hydrogenation of styrene. **d** k^2-weighted Fourier transform of the EXAFS function for Pd^{2+}@**P1** and Pd^{2+}@**P2** at RT and 300 °C under H_2 stream and selected references.

In summary, we report a new catalytic methodology to prepare a wide range of porous poly-arylthioethers with good porosity and extreme chemical resistance. This methodology is highly modular, enabling the synthesis of tailored materials for specific applications. For example, by introducing fluorescent functionalities, the polymer can be used as an extremely selective probe for detecting Pd^{2+} in aqueous solutions down to 2 ppb. The polymers are able to capture and stabilize Pd and are active catalysts for relevant reactions: Suzuki cross-coupling and selective semi-hydrogenation of alkynes.

CO-034

PROCESOS TÁNDEM PARA LA OBTENCIÓN DE CETOÉSTERES E HIDROXIÉSTERES GRASOS A PARTIR DE ÉSTERES GRASOS INSATURADOS

Tema: T5. Química fina.

V. Dorado, C. I. Herrerías, J. M. Fraile
Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (ISQCH), CSIC-Universidad de Zaragoza, C/ Pedro Cerbuna 12, 50009 Zaragoza
vdoradoh@unizar.es

La transformación de las materias primas renovables a través de métodos catalíticos cumple dos importantes principios de la Química Sostenible. Además, si estos métodos catalíticos se consiguen combinar en procesos tándem o secuenciales, se reduciría el número de etapas de separación y purificación, mejorándose de esta manera la eficiencia, y por tanto la sostenibilidad, de estas transformaciones.
Dentro de las materias primas renovables, nos hemos centrado en los ésteres grasos insaturados, ya que la transformación de los dobles enlaces C=C posee un gran potencial para obtener productos de alto valor añadido. En este contexto, se han desarrollado en nuestro grupo de investigación dos estrategias tándem/secuenciales para la obtención de cetoésteres e hidroxiésteres a partir de ésteres grasos insaturados: por una parte la secuencia epoxidación-transposición y por otra la de epoxidación-hidrogenólisis (Figura 1).

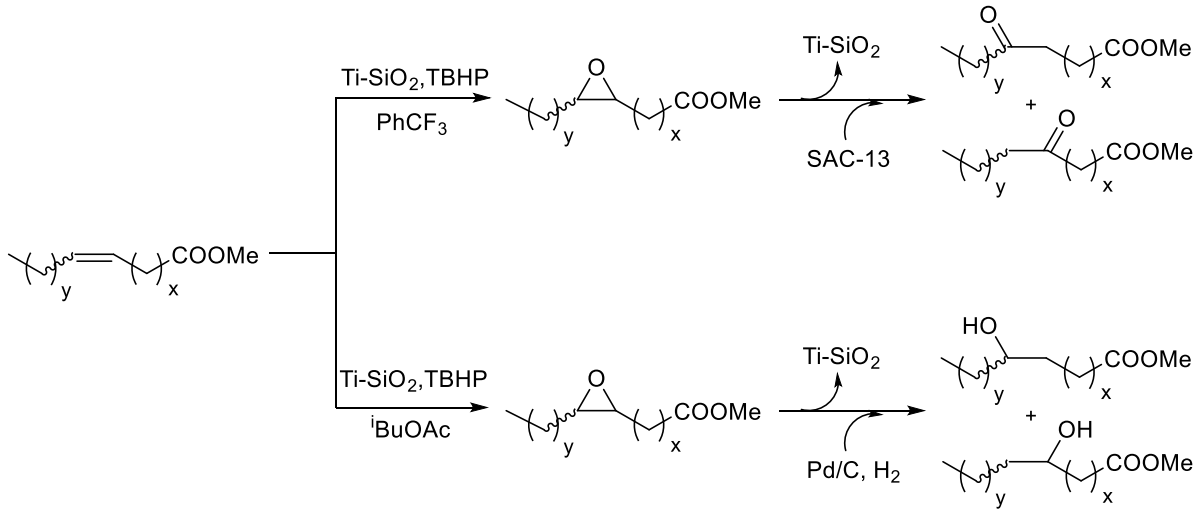


Figura 1. Procesos tándem/secuenciales epoxidación-transposición (parte superior) y epoxidación-hidrogenólisis (parte inferior) para la obtención de cetoésteres e hidroxiésteres a partir de ésteres grasos insaturados.

El oleato de metilo fue el sustrato elegido para optimizar ambos procesos tándem. En el proceso epoxidación-transposición, la epoxidación se llevó a cabo empleando un catalizador de titanio soportado en sílice, hidroperóxido de *terc*-butilo como oxidante y α,α,α-trifluorotolueno como disolvente. Una vez finalizada la epoxidación, se filtró el catalizador de titanio y se añadió el catalizador ácido Nafion SAC-13, obteniéndose los cetoésteres correspondientes con un rendimiento cercano al 100%. Para el proceso epoxidación-hidrogenólisis, se modificó la etapa de epoxidación usando como disolvente acetato de isobutilo, debido a que las impurezas cloradas del α,α,α-trifluorotolueno interfieren en la etapa de hidrogenólisis dando lugar a la formación de subproductos no deseados. Al finalizar la etapa de epoxidación, se filtró el catalizador de titanio, se transfirió el crudo de reacción a un reactor de presión y se añadió el catalizador de Pd/C y la presión de H_2 necesaria (5 bar), obteniéndose los hidroxiésteres correspondientes con un rendimiento cercano al 90%.
Las condiciones optimizadas para todos los procedimientos sintéticos se aplicaron a otros sustratos, como elaidato, erucato, ricinoleato y linoleato de metilo, identificando y caracterizando cada uno de los productos y subproductos obtenidos. Además, se estudió la recuperación y reutilización de cada uno de los catalizadores empleados.

Agradecimientos
Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (proyecto RTI2018-093431-B-I00 y beca FPI BES-2015-075884) y Gobierno de Aragón (grupo grupo E37_20R co-financiado con Feder 2014-2020 “Construyendo Europa desde Aragón”).

CO-035

HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRASOS CON CATALIZADORES BASADOS EN NI SOPORTADO SOBRE ÓXIDOS MIXTOS

Tema: T5. Química fina.

Z. Raad[1], B. Pino Acosta[1], M. B. Navas[1]*, M. E. Domine[1]*
1 Instituto de Tecnología Química (UPV – CSIC) – Universidad Politécnica de Valencia – Avda. de los Naranjos s/n, edificio 6C, 46022, Valencia, España
mbnavas1@itq.upv.es, mdomine@itq.upv.es

La demanda de energía en el mundo aumenta de manera continua, siendo la dependencia de los combustibles fósiles cada vez más acentuada. El empleo de fuentes como gas, petróleo o carbón para producir energía genera una gran cantidad de emisiones de gases nocivos para el medio ambiente, tales como CO_2, óxidos de nitrógeno (NO_x) y SO_2. Actualmente, una alternativa viable para disminuir el empleo de recursos fósiles, es la producción de combustibles a partir de materias primas renovables. Un ejemplo de esto es la generación de biodiesel a partir de biomasa residual. Además, el uso de combustibles renovables contribuye a la sostenibilidad, la generación de energía limpia y más amigable con medio ambiente. La hidrogenación de aceites vegetales, tales como los aceites de palma, girasol, soja, colza, e incluso aceites de frituras, es una tecnología actualmente aplicada a nivel industrial para la saturación de dobles enlaces presentes en los ésteres de ácidos grasos y los triglicéridos constituyentes de los aceites, y la posterior generación de hidrocarburos.

En este trabajo se propone el empleo de catalizadores heterogéneos basados en Ni soportado sobre óxidos metálicos mixtos, para la hidrogenación de ésteres de ácidos grasos. Los productos de interés son n-heptadecano (C17) y/o n-octadecano (C18), hidrocarburos contenidos en fracciones de queroseno y diésel, comúnmente utilizados como combustibles. Se prepararon catalizadores basados en Ni (≈15% en peso) soportado en Al_2O_3, TiO_2 y ZrO_2 y sus combinaciones en forma de óxidos mixtos. Con el fin de establecer si el método de síntesis del soporte tiene influencia sobre la actividad catalítica, se prepararon óxidos metálicos mixtos por co-precipitación y por precipitación-deposición. Los materiales fueron caracterizados morfológica, química y texturalmente por diversos métodos, tales como fisisorción de N_2, difracción de rayos X, análisis químico (ICP), microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), desorción de NH_3 a temperatura programada, entre otros. La actividad catalítica de los catalizadores se evaluó en un reactor autoclave (12 mL) con interior de peek, utilizando oleato de metilo como reactivo de partida y decalina como disolvente, trabajando a 275°C y 30 bar de presión de H_2. Los resultados catalíticos más relevantes se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Resultados catalíticos de la hidrogenación de oleato de metilo con catalizadores de Ni soportado (Datos a 8 h de reacción, conversión = 100%). Condiciones: 3g de solución al 15% de oleato de metilo en decalina, 0,05 g de catalizador a 275°C y P_{H2}= 30 bar,

Catalizador (% en peso de Ni)	Conversión (%)	Rendimiento (%)					
		C17	C18	Alcohol esteárico	Ácido esteárico	Estearil estearato	Metil estearato
(14.2%) Ni/Al_2O_3	100	98	-	-	-	2	-
(13.9%) Ni/ZrO_2	100	67	-	-	9	24	-
(14.0%) Ni/TiO_2	100	2	-	2	27	31	38
Preparados por co-precipitación							
(12.4%) Ni/TiO_2-Al_2O_3	100	3	-	-	22	15	60
(13.2%) Ni/ZrO_2-Al_2O_3	100	56	-	3	8	10	23
(13.6%) Ni/ZrO_2-TiO_2	100	64	7	7	-	22	-
Preparados por precipitación-deposición							
(12.4%) Ni/TiO_2-Al_2O_3	100	98	2	-	-	-	-
(12.3%) Ni/ZrO_2-TiO_2	100	97	3	-	-	-	-

Todos los catalizadores sintetizados presentaron conversiones completas de oleato de metilo, aunque las selectividades observadas fueron diferentes. Aquellos catalizadores preparados sobre soportes obtenidos por deposición exhibieron selectividades a hidrocarburos mayores que los preparados por el método de co-precipitación. La caracterización de los materiales permite vincular la actividad catalítica observada con sus propiedades físico-químicas (i.e. acidez) y texturales (i.e. área superficial, dispersión y tamaño de nanopartículas de Ni, etc.). Los catalizadores con mejor performance, Ni/TiO_2-Al_2O_3 y Ni/ZrO_2-TiO_2 se evaluaron en la hidrogenación de una mezcla de oleato de metilo y linoleato de metilo (compuestos representativos de aquellos presentes en aceites vegetales), obteniéndose conversión total de los ésteres (100%) y una selectividad >97% hacia C17. Estos resultados indican que estos catalizadores son prometedores para la generación de hidrocarburos (para su uso en combustibles) a partir de residuos biomásicos.

Agradecimientos
Los autores agradecen la financiación del MICINN (PGC2018-097277-B-100). M.B.N. agradece el soporte de GVA (APOSTD/2020/003).

CO-036

HETEROGENEOUS PD-CATALYZED EFFICIENT SYNTHESIS OF IMIDAZOL-2-ONES VIA DEHYDROGENATIVE CYCLIZATION BETWEEN UREAS AND 1,2-DIOLS

Tema: T5. Química fina.

J. C. Arango Daza[1], C. Lluna Galán[1], L. Izquierdo Aranda[1], J. R. Cabrero Antonino[1], R. Adam[1]
[1]Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València – Consejo Superior de Investigaciones Científicas (UPV- CSIC), Avda de los Naranjos s/n, 46022, València, Spain.
Juaarda1@doctor.upv.es

Catalytic hydrogen transfer reactions, such as hydrogen borrowing or acceptorless dehydrogenation, have become powerful tools in organic chemistry, as they are clean processes that allow the formation of C – N and C – C bonds in a non-classical way that avoids the use of toxic reagents. In fact, the great development of catalysts in this field has led to their application towards the synthesis of more sophisticated molecules, such as heterocycles. Although heterogeneous catalysis community has made important contributions to the transfer hydrogenation field, the number of examples in which a solid nanocatalyst is able to mediate the formation of a heterocycle through a dehydrogenative cyclisation process still remains scarce.

In this work, we have performed a careful design of a heterogeneous nanostructurated material for the efficient synthesis of imidazol-2-ones from ureas and 1,2-diols, including ethylene glycol, through an acceptorless dehydrogenation/ condensation pathway (**Figure 1, a**). Imidazol-2-ones and their analogues are relevant scaffolds present in pharmaceutical compounds and natural alkaloids, showing the potential interest of our developed protocol. Here, we studied metal particle size, oxidation state and metal oxide support nature influence in the catalyst efficiency, determining that palladium nanoparticles over Al_2O_3 constitute an optimum reusable catalyst, in comparison with other metal nanoparticles and metal oxide supports. Employing this material, more than 25 molecules have been obtained with up to 90% yields and high TON and TOF values (up to ~20.000 and 194 h^{-1}, respectively), showing the general applicability and efficiency of the procedure. Mechanistic studies reveal the importance of metal-support cooperation in both dehydrogenation and condensation steps and determined that Al_2O_3 acid sites play a crucial role in this green and atom-economical N-heterocycle synthesis starting from very accessible reagents (**Figure 1, b**).

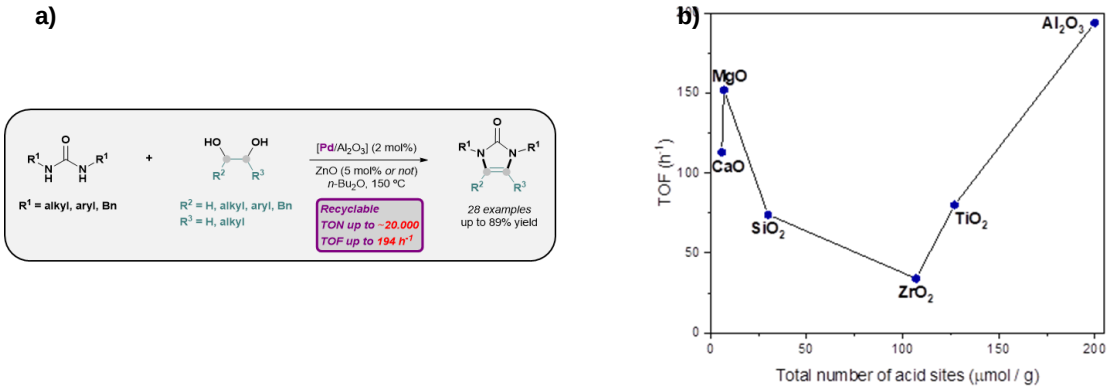


Figure 1. a) [Pd/Al_2O_3]-catalyzed dehydrogenative cyclization between ureas and 1,2-diols to afford imidazol-2-ones; **b)** TOF values determined for obtaining 1,3-dicyclohexyl-4-ethyl-1*H*-imidazol-2(3*H*)-one *vs* the total number of acid sites of the corresponding Pd supported material used as catalyst.

Acknowledgements
This work was supported by the SEJI (Subvencions ExcelenciaJuniors Investigadors, grants SEJI/2019/006 and SEJI/2020/013) program funding from Generalitat Valenciana and RETOS I+D+iprogram from MICINN (PID2019-109656RA-I0 / AEI / 10.13039/501100011033). C. L.-G. and L. I.-A. thank to the SEJI project for their contract. R. A. thanks to the project that gave rise to these results that received the support of a fellowship from "La Caixa"Foundation (ID 100010434). The fellowship code is LCF/BQ/PI18/11630023. J. C. A. D. thanks "la Caixa" Foundation for funding his contract. J. R. C.-A. thanks to MICINN from Spanish Governmentfor a Ramón y Cajal contract (ref. RYC-2017-22717).

CO-037

APROVECHAMIENTO DEL ÁCIDO LEVULÍNICO GENERADO EN LA CARBONIZACIÓN HIDROTERMAL ÁCIDA DE BIOMASA

Tema: T5. Química fina.

Z. Ruiz-Bernal*, E.G. Tane, M.A. Lillo-Ródenas, M.C. Román-Martínez.
Grupo MCMA, Departamento de Química Inorgánica e Instituto de Materiales de Alicante. Facultad de Ciencias. Universidad de Alicante, Alicante, E-03080, España.
E-mail: zaira.ruiz@ua.es

La enorme explotación de los combustibles fósiles está generando el agotamiento de estos recursos, así como graves problemas medioambientales. Por ello, es necesario promover tanto el uso de fuentes de energía renovables, como el desarrollo de procesos limpios y sostenibles para la obtención de productos químicos. En este contexto, se sitúan los procesos de aprovechamiento de la biomasa para obtener combustibles y otros productos. Cuando se lleva a cabo la hidrólisis ácida de la biomasa lignocelulósica se produce ácido levulínico (**AL**), el cual puede ser convertido en gamma-valerolactona (**GVL**), un interesante compuesto en la producción de biocombustibles, y en otras aplicaciones directas como disolvente, en la producción de fragancias, etc.
El propósito de este trabajo es preparar catalizadores efectivos para la conversión de AL en GVL, de manera que se revalorice este producto que resulta del aprovechamiento de la biomasa. Con este fin, se han preparado, caracterizado y probado en reacción catalizadores de Ru soportados en diferentes materiales de carbón. Puesto que el AL obtenido en el proceso de carbonización hidrotermal se encuentra en un medio que contiene ácido fosfórico (H_3PO_4), en este trabajo se incluye el estudio de actividad en dicho medio para evitar el costoso proceso de separación de AL.

Los materiales de carbón utilizados como soportes han sido:
- 2 carbones comerciales de MeadWestvaco (ahora Ingevity Corp., North Charleston, SC, USA), **SA30** y **WV1100**.
- 2 carbones activados preparados a partir de residuos de biomasa: **ASC**, por carbonización hidrotermal de cáscara de almendra en presencia de H_3PO_4 y posterior activación y **LC**, preparado mediante activación química con H_3PO_4 de Luffa Cylindrica.
- 2 carbones esféricos, **IC2** (0.5 mm) y **ACGE** (0.3 mm), proporcionados por Immutrix Therapeutics (USA) y Gun-Ei Chemical Industry (Japón), respectivamente.

Se han preparado catalizadores con un 1% en peso de Ru por impregnación con disolución acuosa de $RuCl_3$, seguida de reducción con H_2 a 250 ºC durante 4 h. Los catalizadores, que se nombran Ru^R/C, donde C es el soporte de carbón utilizado y R indica que el Ru se ha reducido, se han caracterizado mediante: adsorción física de N_2, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y desorción a temperatura programada (DTP). Los tests catalíticos se han realizado en un reactor de tanque agitado de acero en las siguientes condiciones: 0.445 mL de LA, 0.130 g de catalizador, 25 mL de H_2O y 15 bares H_2, a 70 °C durante 1 h. Para las reacciones en presencia de H_3PO_4, se ha añadido directamente la cantidad necesaria para tener un 25% de ácido en el medio de reacción.

Los resultados obtenidos (Figura 1) muestran que, en condiciones moderadas (70 ºC, 15 bar de H_2, 1 h), se obtiene un elevado rendimiento a GVL con los catalizadores preparados, lo que implica una mayor eficiencia energética con respecto a otros trabajos publicados. Se han encontrado importantes diferencias en el comportamiento de los catalizadores preparados, lo que muestra una influencia significativa de las propiedades del soporte en la actividad. Así, existe una relación entre la proporción de grupos superficiales que descomponen como CO_2 y como CO en experimentos de DTP (CO_2/CO) y el rendimiento a GVL. Cuando el medio de reacción contiene H_3PO_4, el rendimiento a GVL se mantiene en valores elevados (disminución del 20% para Ru^R/IC2 y 10% para Ru^R/ACGE). El catalizador Ru^R/IC2 se ha sometido a un ciclo de reutilización y se ha encontrado que la estabilidad es mayor en presencia de fosfórico.

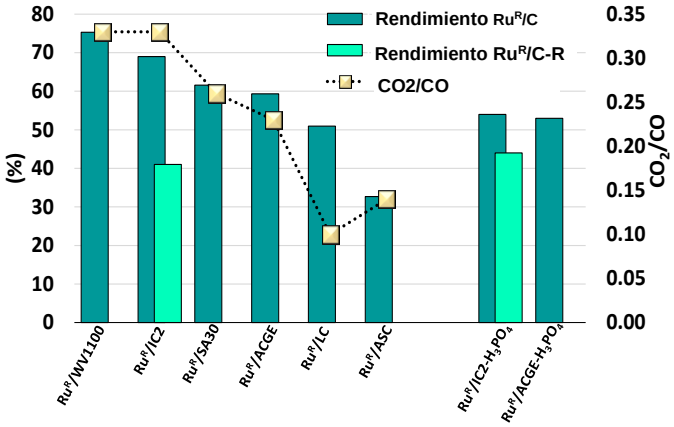


Figura 2- Resultados de rendimiento y relación CO_2/CO para los catalizadores Ru^R/C. Ru^R/C-R hace referencia al catalizador reutilizado.

Agradecimientos
Los autores agradecen la financiación económica a los proyectos PROMETEO/2018/076 (GV/Feder), RTI2018-095291-B-I00 y VIGROB-136 (Universidad de Alicante) y a Intrinsic Materials Ltd. por proporcionar la muestra IC2.

Comunicaciones Orales 9. Catálisis medioambiental III
Martes 19/10/2021 Hora: 15:00h – 17:00h (Paraninfo)

CO-038

CATALIZADORES BASADOS EN CARBÓN ACTIVADO DERIVADO DE RESIDUOS DE BIOMASA PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE ÁCIDO FÓRMICO

Tema: T3. Catálisis medioambiental.

J. Chaparro-Garnica[1], M. Navlani-García[1], D. Salinas-Torres[2], E. Morallón[2], D. Cazorla-Amorós[1]
1 Departamento de Química Inorgánica e Instituto de Materiales, Universidad de Alicante, Apartado 99, Alicante, E-03080, España.
2 Departamento de Química Física e Instituto de Materiales, Universidad de Alicante, Apartado 99, Alicante, E-03080, España. ***jessica.chaparro@ua.es***

El diseño de procesos eficientes para el aprovechamiento de la biomasa es de gran interés hoy en día. Sin embargo, la mayoría de los procesos se centran en la generación de productos en fase líquida y gaseosa, mientras que los productos sólidos se descartan. En este contexto, la preparación de materiales carbonosos a partir de residuos de biomasa está recibiendo una atención importante debido al bajo coste de síntesis. Dichos materiales pueden ser empleados en múltiples aplicaciones. En el presente estudio, se usaron residuos de biomasa (residuos de cáñamo (HR) y cáscara de almendra (AS)) para la preparación de carbones activados por medio de un tratamiento de carbonización hidrotermal asistido con ácido fosfórico a bajas concentraciones y posterior tratamiento térmico a 450 ºC (HTC), los cuales fueron además modificados mediante una reacción orgánica en condiciones suaves para introducir grupos funcionales de nitrógeno (N-HTC_HR y N-HTC_AS). Los carbones activados resultantes se usaron como soportes para la preparación de catalizadores de Pd para la producción de hidrógeno a partir de la descomposición del ácido fórmico ($HCOOH \leftrightarrow H_2 + CO_2$), que a su vez se considera una molécula portadora de hidrógeno muy prometedora, por ser un derivado de la biomasa. Los catalizadores se prepararon mediante impregnación en exceso de disolvente y reducción con $NaBH_4$. En el presente estudio se analizó el efecto de los siguientes parámetros: (a) Presencia de grupos nitrogenados en el soporte, preparando para ello catalizadores de Pd soportados sobre HTC_HR, HTC_AS, N-HTC_HR y N-HTC_AS (Pd/HTC_HR, Pd/HTC_AS, Pd/N-HTC_HR y Pd/N-HTC_AS, respectivamente); (b) Propiedades electrónicas del Pd en las nanopartículas soportadas, preparando para ello catalizadores equivalentes a Pd/N-HTC_HR y Pd/N-HTC_AS, pero sin aplicar el tratamiento de reducción con $NaBH_4$ posterior a la impregnación del precursor metálico (Pd/N-HTC_HR (n.r.) y Pd/N-HTC_AS (n.r.)). Los catalizadores resultantes fueron ampliamente caracterizados y su actividad catalítica fue evaluada para la reacción de descomposición del ácido fórmico a 75 ºC mediante seguimiento del volumen de gas generado con el tiempo. Los catalizadores tenían contenidos de nitrógeno entre 1.2-1.9 wt.% y de Pd entre 0.7-0.8 wt.%. Además, se observó también que ni la incorporación de nitrógeno, ni de nanopartículas de Pd modificó significativamente las propiedades texturales de los soportes y que las nanopartículas de Pd se encontraban homogéneamente distribuidas en la superficie de estos. Los perfiles de generación de gas obtenidos se muestran en la Figura 1. Como se puede observar, la presencia de nitrógeno favorece la reacción de descomposición del ácido fórmico, ya que aumenta la basicidad del material y la concentración local de las moléculas de ácido fórmico en la superficie del catalizador. Se observó también que el catalizador que contiene las nanopartículas de Pd en su forma reducida presenta mejor actividad catalítica a tiempos cortos de reacción. Además, en los catalizadores sin reducir es necesario

que transcurran aproximadamente 4 minutos para observar producción de gas, tiempo en el cual las especies de Pd presentes en los catalizadores han sido reducidas in-situ en el medio de reacción. Sin embargo, cuando estos catalizadores han sido reducidos in-situ presentan una excelente estabilidad.

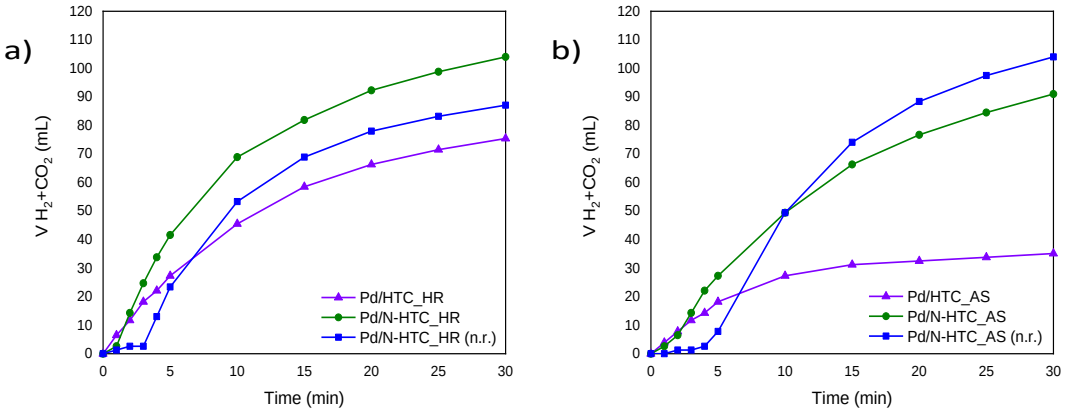


Figura 1. Perfiles de generación de gas a partir de la descomposición del ácido fórmico a 75 ºC.

Agradecimientos
Trabajo financiado por el MICINN, FEDER (RTI2018-095291-BI00). JCG agradece su beca predoctoral (GRISOLIA/2018/105) financiada por la Generalitat Valenciana. MNG agradece al programa Plan GenT (CDEIGENT/2018/027) por el apoyo económico.

SECAT 2021 Nuevos Retos de la Catálisis en Química, Medio ambiente y Energía
VALENCIA
18-20 OCTUBRE 2021

CO-039

CAPTURA Y UTILIZACIÓN CÍCLICA DEL CO_2 MEDIANTE INYECCIÓN DE CH_4 PARA LA OBTENCIÓN DE CORRIENTES $CO+H_2$

Tema: T3. Catálisis medioambiental.

S. Molina-Ramírez[1], D. Peltzer[2], M. Cortés-Reyes[1], C. Herrera Delgado[1], L. Cornaglia[2], M. A. Larrubia Vargas[1], L. J. Alemany Arrebola[1]
1 Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias. Universidad de Málaga. Málaga. España
2 Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE). Universidad Nacional del Litoral. Santa Fé. Argentina
mavargas@uma.es

Uno de los objetivos claves del marco climático y energético de la U.E para 2030 es la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero (CO_2 y CH_4) en un 40% y que al menos el 32% de la energía proceda de renovables con el objetivo a largo plazo de conseguir emisión neta de CO_2 cero; para ello es necesario el desarrollo de nuevos procesos químicos catalíticos que permitan la obtención de productos finales y de intermedios de reacción con la valorización de estos gases mediante el desarrollo de catalizadores capaces de convertirlos selectivamente, lo que representaría un avance significativo en las alternativas que incidan directamente en la contención del cambio climático. En este trabajo se presentan los resultados del estudio del proceso de Almacenamiento (CO_2)-Regeneración *in situ* con CH_4-(biogás) mediante reformado con un catalizador Ni-Ba no soportado capaz de operar en régimen transitorio y cíclico para la producción de corrientes enriquecidas en hidrógeno ($CO+H_2$). El objetivo final es la valorización en un solo paso de los dos gases de efecto invernadero que mayor preocupación generan, el CO_2 y el CH_4.

Preparación y caracterización del catalizador Ni-Ba

Se ha preparado un catalizador bimetálico Ni-Ba no soportado con relación atómica Ni/Ba = 1/1 por coprecipitación de los precursores $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ y $Ba(NO_3)_2$ con un 3% en peso de la masa total de LUDOX como agente promotor del área superficial; la solución fue sonicada y el pH ajustado a 9. El gel ha sido lavado, secado y calcinado a 800 ºC en aire 4 h. El catalizador ha sido caracterizado con técnicas convencionales que han permitido identificar las propiedades fisicoquímicas necesarias para conseguir un alto rendimiento en el almacenamiento de CO_2 y su transformación en gas de síntesis por inyección de CH_4 (biogás) con una distribución de centros redox que permiten que el material trabaje en bucle químico.

Actividad catalítica

El estudio de actividad se realizó alternando las etapas de almacenamiento y regeneración mediante pulsos de CO_2 y CH_4, de 10.000 ppm cada uno durante 10 min, con purga de He, entre 600 y 700 ºC, en un reactor de cuarzo de lecho fijo a presión atmosférica conectado a un espectrómetro de masas (Pfeiffer Vacuum PrismTM), utilizando 60 mg de catalizador y con un flujo total de gas de entrada de 100 mL/min (GHSV de 2,12 10^4 h^{-1}). El catalizador fue acondicionado en He y reducido con H_2 en He. En la tabla 1 se presenta un resumen de los parámetros de actividad a las diferentes temperaturas, en ambas etapas del proceso; se pone de manifiesto la selectividad a CO del 100% en la etapa de almacenamiento y una elevada selectividad a H_2 tras la regeneración con el aumento de la relación H_2/CO a medida que aumenta la temperatura.

Tabla 1.
Parámetros catalíticos del proceso de almacenamiento de CO_2 y regeneración con CH_4. Catalizador NiBa (1/1)

Etapa	T (°C)	mmolCO_2 adsorbido/gcat	(%)				H_2/CO
			CO_2 total	CH_4 conv.	S_{CO}	S_{H2}	
Almacenamiento CO_2	600	0,23	13,97		100		
	650	0,37	16,81		100		
	700	0,13	7,80		100		
Regeneración CH_4	600			11,04	14,89	85,11	5,7
	650			16,04	7,86	92,14	11,7
	700			18,57	4,69	95,31	20.4

Estudio mecanístico

Se han realizado pruebas catalíticas isotópicas y no isotópicas de las etapas de almacenamiento y regeneración de CO_2 con CH_4, usando el Método de Respuesta Transitoria (TRM). Durante la etapa de almacenamiento tiene lugar la formación de CO a través de la descomposición de carbonatos lábiles adsorbidos sobre el catalizador y a través del C depositado en la etapa anterior (pulso de CH_4) proveniente de la reacción inversa de Boudouard. Durante la etapa de regeneración (pulso de CH_4), la producción de corrientes de H_2 (+ CO) es debida, mayoritariamente, al reformado seco con el CO_2 almacenado proveniente de la etapa de almacenamiento y una parte está asociado con la descomposición catalítica de CH_4. El H_2 formado reduciría la superficie catalítica con la consiguiente regeneración de los sitios activos.

Agradecimientos

SMR y MCR agradecen a la Universidad de Málaga por las becas predoctoral y posdoctoral obtenidas.

CO-040

HIDROGENACIÓN DE CO_2 A PRESIÓN ATMOSFÉRICA SOBRE CATALIZADOR NIGA NO SOPORTADO

Tema: T3. Catálisis medioambiental.

I. Azaoum, S. Molina-Ramírez, M. Cortés-Reyes, C. Herrera, M.A. Larrubia, L.J. Alemany
Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias. Universidad de Málaga
marinacr@uma.es

Actualmente, el desarrollo de tecnologías avanzadas para la reducción de gases de efecto invernadero (GEI), como el CO_2, es imprescindible para controlar el aumento de la temperatura media y minimizar el impacto en la salud y el medioambiente de la emisión excesiva de los gases contaminantes. Entre ellas, la hidrogenación catalítica de dióxido de carbono, una molécula altamente estable, se presenta como una alternativa prometedora ya que, además de reducir la emisión de contaminantes, revaloriza el CO_2 que se convierte en materia prima de productos de interés a escala industrial, como el CO, el metano o el metanol, que son precursores de una gran variedad de compuestos. Las rutas principales de transformación son la reacción reversa de *Water Gas Shift* (rWGS), la metanación y la producción de metanol, siendo la primera endotérmica y las otras exotérmicas, que se están estudiando para desarrollar sistemas catalíticos que permitan trabajar con altos rendimientos y menores valores de temperatura y presión de operación. Por ello, esta contribución se centra en la valorización del CO_2 mediante hidrogenación catalítica a presión atmosférica para obtener productos de alto valor añadido utilizando un nuevo catalizador no soportado con base en Ni (Ni-Ga). Además, se establecerá la ruta de reacción en función de las características estructurales y superficiales y del rendimiento del proceso. El sistema catalítico NiGa (Ni/Ga=5/3) ha sido sintetizado por co-precipitación de los precursores con una disolución amoniacal asistida con ultrasonidos y añadiendo SiO_2 como promotor del área superficial. Este catalizador no soportado una vez calcinado a 400ºC presenta valores de área superficial de 177 $m^2 \cdot g^{-1}$, que se ve reducida a aproximadamente 35 $m^2 \cdot g^{-1}$ cuando se reduce a alta temperatura, entre 600 y 800ºC, con un 20%v/v de H_2.
Tanto el catalizador NiGa calcinado como reducido a diferentes temperaturas han sido caracterizados mediante Difracción de Rayos X (DRX), Raman y Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) para comprender las características y especies superficiales y másicas. Se ha observado que, dependiendo de la atmósfera y la temperatura de activación, la proporción de Ni y Ga metálico se ve modificada, así como la formación de las especies intermetálicas Ni_xGa_y.

Actividad catalítica

Para el estudio de la actividad catalítica, se ha empleado un reactor de lecho fijo y flujo descendente en el que se trabaja con un caudal total de 50 $ml \cdot min^{-1}$, conectado a un cromatógrafo de gases (Agilent 7820A) para analizar la composición de los gases. Antes de reacción, la muestra ha sido activada *in situ* en una corriente de 20%v/v H_2 en He durante 2 horas a 600, 700 y 800ºC. Las variables analizadas han sido la relación H_2/CO_2 alimentada y la temperatura de activación.
Para el catalizador reducido a 600ºC, un incremento de la relación H_2/CO_2 alimentada hasta un máximo de 3 aumenta la conversión de CO_2 en todo el intervalo de temperatura analizado, mientras que el uso de razones mayores implica una competencia por los centros para la quimisorción de los reactivos que hace que disminuya la conversión; sin embargo, la variación de la alimentación no modifica la selectividad a CO, que se mantiene en valores superiores al 97%, siendo altamente selectivo a la reacción rWGS.
Se han seleccionado las condiciones de operación que permiten maximizar la selectividad para poder correlacionar fases, superficie y reactividad. A una temperatura de reacción de 500ºC, se obtiene un 30% de conversión y 97% de selectividad a CO cuando el catalizador se reduce a 600ºC, siendo $Ni_{13}Ga_9$ y Ni metálico las principales fases detectadas. El tratamiento con H_2 a 700ºC aumenta la proporción de fases Ni^0 y $Ni_{13}Ga_9$, e incluso utilizando una razón de alimentación H_2/CO_2 de 3, la metanación es la única reacción que se produce. Reduciendo a 800ºC, Ni_5Ga_3 es la fase principal detectada y se forma metanol a 150ºC, mediante la intervención de especies necesariamente formiato; cuando la

temperatura de reacción es superior a 400ºC, la rWGS es la única reacción observable, con formación completa de CO.

Alcance

Se ha establecido una comprensión de la relación de sensibilidad estructural y selectividad dependiendo del rendimiento a CO, CH_4 y CH_3OH y las características estructurales de la superficie, a través de una ruta tentativa de hidrogenación de CO_2 a rWGS, metanación y producción de metanol, considerando los intermedios clave más plausibles. Se ha demostrado experimentalmente que el mecanismo de la reacción depende de la naturaleza intrínseca de las fases intermetálicas de Ni_xGa_y y de la interacción entre los centros de Ni activos y el entorno químico promovido por los átomos de Ga circundantes.

Agradecimientos

SMR agradece la Beca Predoctoral del Ministerio de Economía y Competitividad (PRE-2018-086107)

SECAT 2021 Nuevos Retos de la Catálisis en Química, Medio ambiente y Energía
VALENCIA
18-20 OCTUBRE 2021

CO-041

CINÉTICA DE LA METANACIÓN DE CO_2 SOBRE EL CATALIZADOR NI/CEO_2

Tema: T3. Catálisis medioambiental.

J.A. Onrubia-Calvo [1], A. Quindimil [1], A. Davó-Quiñonero [2], E. Bailón-García [2], D. Lozano-Castelló [2], J.A. González-Marcos [1], A. Bueno-López [2], J.R. González-Velasco [1]

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

2 Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Carretera de San Vicente s/n, Alicante, España

jonander.onrubia@ehu.eus

Introducción

Actualmente, la reacción de Sabatier ($CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$) es una alternativa prometedora para mitigar las emisiones de CO_2, principal gas de efecto invernadero, y simultáneamente almacenar energía renovable en forma de vector energético (proceso "Power to Gas"). A pesar de que la metanación de CO_2 se ve favorecida termodinámicamente a bajas temperaturas por ser una reacción fuertemente exotérmica, la cinética de la completa hidrogenación de CO_2 a CH_4 (ganancia de 8 electrones) presenta limitaciones en este rango de temperatura. Como consecuencia se requiere de un catalizador activo para llevar a cabo este proceso a nivel industrial. Generalmente, estos catalizadores están compuestos por Ni como fase activa, soportado sobre Al_2O_3 o CeO_2. Sin embargo, el mecanismo reacción sobre estos catalizadores a día de hoy no está definido y es objeto de interés. En este sentido, los tres mecanismos de reacción de metanación de CO_2 más ampliamente aceptados sobre estos catalizadores son las rutas: formiato, formilo y carbonilo.

El objetivo del presente estudio es definir el mecanismo cinético de la metanación de CO_2, que mejor prediga la velocidad de reacción en un amplio rango de condiciones de operación, sobre el catalizador Ni/CeO_2.

Experimental

La CeO_2 fue preparada por precipitación y calcinación consecutiva (600 ºC, 6 h) de una solución etanólica de $Ce(NO_3)_3$-6 H_2O (99,5%, Alfa Aesar) y ácido cítrico (99%, Sigma-Aldrich), en proporciones estequiométricas. El Ni se incorporó por impregnación a húmedad incipiente utilizando una solución de Ni $(NO_3)_2$-6H_2O (Sigma-Aldrich). Finalmente, el catalizador 9.5% Ni/CeO_2 se obtuvo tras calcinación a 600 °C (6 h). Previamente al estudio cinético, el catalizador (1 g) fue activado a 500 ºC (1 h) en 20% H_2/N_2, y estabilizado en una mezcla de CO_2:H_2:N_2 (1:4:1.25) durante 72 h. Confirmada la estabilidad del Ni/CeO_2 se realizó el estudio cinético en las condiciones de operación especificadas en la Tabla 1.

Tabla 1- Parámetros de operación y su intervalo para el estudio cinético de la metanación de CO_2 sobre él Ni/CeO_2.

Parámetro	Rango	Unidades
Caudal	200-1000	mL min^{-1}
Presión	2-6	bar
Tiempo espacial	3.4-18.7	g·h·mol^{-1}
H_2/CO_2	4-16	molar
Temperatura	250-350	K

Resultados y discusión

La discriminación de modelos se realizó en términos de desviación absoluta (D), tras ajustar las ecuaciones mecanísticas de las 3 rutas propuestas a los datos experimentales obtenidos por minimización del error al cuadrado. En este sentido, las desviaciones absolutas obtenidas para la ruta carbonilo, formilo y formiato son del 11,5, 10,3 y 8, 3%, respectivamente. La Figura 1 muestra el gráfico de paridad obtenido para la ruta que mejor ajuste muestra (ruta del formiato), donde se identifican los puntos obtenidos en las diferentes condiciones de operación con diferentes símbolos o

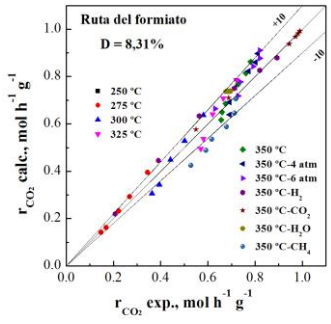


Figura 1- Gráfico de paridad para la ruta de formiato.

colores. Tal como se observa en este modelo la mayoría de los puntos tienen una desviación media menor al ± 10%. Únicamente, se observa que este modelo no es capaz de predecir de manera tan precisa el efecto de la presión parcial de metano (350 ºC-CH_4). En cualquier caso, los valores obtenidos para la energía de activación (20,69 $kJ \cdot mol^{-1}$) constante cinética (3,49-7,50 mol $(g\ h)^{-1}$ $atm^{-1.5}$) y constantes de adsorción tienen sentido físico, lo que confirma la validez del modelo.

En conclusión, la cinetica de la metanación de CO_2 se ve afectada positivamente por las presiones parciales de reactivos, la temperatura y la presión del sistema, y negativamente por la presión parcial del H_2O. El ajuste de los modelos mecanísticos a los datos experimentales sugiere que la ruta del formiato es la que mejor predice la velocidad de reacción en un amplio rango de condiciones operacionales.

Agradecimientos
Al MINECO (PID2019-105960RB-C21) y al Gobierno Vasco (IT1297-19) por el apoyo financiero, y a la Universidad del País Vasco por la beca de investigación postdoctoral de Jon Ander Onrubia Calvo (DOCREC20/49).

CO-042

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN Y EL TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO SOBRE CATALIZADORES MNO_X-CEO_2 EN EL PROCESO $DDINO_X$

Tema: T3. Catálisis medioambiental.

J.A. Martín-Martín, A. Aranzabal, M.P. González-Marcos, J.R. González-Velasco
Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Facultad de Ciencia y Tecnología, Dpto. Ingeniería Química, Grupo TQSA, Leioa, España.
Juanalberto.martin@ehu.eus

El proceso $dDiNO_X$ se basa en la eliminación simultánea de NO_X y dioxinas por vía catalítica. Un sector especialmente interesado en dicho proceso es el de la incineración de residuos sólidos urbanos. La implementación del proceso $dDiNO_X$ se basaría en la adaptación de los actuales sistemas SCR, que utilizan catalizadores basados en $VO_X/WO_2/TiO_2$ para llevar a cabo la reducción de NO_X. Esta formulación presenta el inconveniente de que las temperaturas en las que se obtienen altas conversiones de los dos contaminantes no coinciden. Debido a esto, se propone la formulación catalítica MnO_X-CeO_2 como alternativa. Investigaciones previas han evidenciado que los catalizadores preparados por co-precipitación y con alto contenido de Mn son los que presentan mejores actividades catalíticas. No obstante, el papel que tienen algunas de las variables implicadas en la síntesis sobre la actividad catalítica no está claro. Por ello, el objetivo de este trabajo es estudiar la influencia de dos de ellas: la temperatura de calcinación y el tiempo de envejecimiento.

Todos los catalizadores se prepararon con una composición fija de 85% mol Mn y 15% mol Ce. Para la síntesis, se prepararon disoluciones de los precursores y se co-precipitaron mediante la adición de NH_2COONH_4 (1,2 M) hasta alcanzar un pH de 9. El sólido obtenido se envejeció, se filtró con agua destilada, se secó a 120 ºC y se calcinó con una rampa de 1 ºC/min. Finalmente, los catalizadores se tamizaron a 0,3-0,5 mm. Los valores de las variables analizadas fueron (los valores subrayados señalan aquéllos utilizados cuando esa variable no fue estudiada): (1) temperatura de calcinación: <u>500</u>, 600, 700 y 800 ºC y (2) tiempo de maduración: 0, <u>2</u>, 6, 24 h.

Los ensayos de actividad catalítica mostraron un efecto diferente de las dos variables estudiadas. En cuanto a la temperatura de calcinación, su descenso repercute positivamente en la conversión de NO a temperaturas inferiores a 150 ºC y superiores a 300 ºC. De igual forma, en la reacción de oxidación, menores temperaturas de calcinación desplazan las curvas de conversión hacia menores temperaturas, además de que aumentan notoriamente la conversión de o-DCB obtenida por debajo de 250 ºC. Por otro lado, en cuanto a los catalizadores en los que se analizó el efecto del tiempo de maduración, se han obtenido curvas de conversión similares tanto para el NO como para el o-DCB (compuesto modelo de dioxinas utilizado en este trabajo).

El hecho de que la temperatura de calcinación sí tenga un efecto notorio sobre la actividad catalítica y el tiempo de envejecimiento no, radica principalmente en el efecto que estas variables tienen sobre las propiedades que afectan a la actividad. A nivel estructural, todos los catalizadores presentan dos fases cristalinas: fluorita (típica del CeO_2) y Mn_2O_3. Sin embargo, la temperatura de calcinación es la única que tiene un claro efecto sobre la segregación de ambas, ya que el tiempo de envejecimiento únicamente afecta a la fase de Mn_2O_3. La segregación de las fases cristalinas se ha evidenciado por el aumento de la cristalinidad. De esta forma, el tamaño de cristal de las fases fluorita y Mn_2O_3 aumenta al hacerlo la temperatura de calcinación, tal y como se puede ver en la Tabla 1.

Tabla 1-Tamaño de cristal de la fase fluorita y Mn_2O_3 estimado por Scherrer.

Tª calcinación (ºC)	Tamaño fluorita / Mn_2O_3 (nm)	Tiempo envejecimiento (h)	Tamaño fluorita / Mn_2O_3 (nm)
500	4 / 15	**0**	5 / 15
600	7 / 19	**2**	4 / 15
700	12 / 30	**6**	6 / 7
800	27 / 36	**24**	6 / 7

Por otro lado, la técnica de H_2-TPR ha evidenciado que la segregación de fases cristalinas observada a mayor temperatura de calcinación promueve una menor interacción entre Mn y Ce (desplazamiento de picos de reducción hacia mayores temperaturas y desaparición del pico de reducción asignado al Mn en alta interacción con el Ce). La interacción entre Mn y Ce juega un papel fundamental en la actividad catalítica a baja temperatura debido a la alta movilidad del oxígeno. Por ello, el descenso de la temperatura de calcinación tiene un efecto positivo sobre las prestaciones catalíticas. Además, la mayor interacción entre Mn y Ce no sólo afecta a las propiedades redox, sino que también promueve defectos estructurales que afectan a la morfología de los catalizadores, aumentando el área superficial y el volumen de poros (corroborado por fisisorción de N_2), lo cual es también un factor fundamental en la actividad catalítica.

Agradecimientos
Los autores agradecen al MINECO/EU (CTQ2015-64616 MINECO/FEDER, BES-2016-077849, PID2019-107503RB-I00) y al Gobierno Vasco (IT657-13 and IT1297-19) por su financiación.

CO-043

OXIDACIÓN CATALÍTICA DE 1,2-DICLOROETANO SOBRE CATALIZADORES DE RU/Co_3O_4: EFECTO DE LA CARGA METÁLICA

Tema: T3. Catálisis medioambiental.

A. Gil-Barbarin[1], J. I. Gutiérrez-Ortiz[1], R. López-Fonseca[1], B. de Rivas[1]
1 [1] Grupo Tecnologías Químicas para la Sostenibilidad Ambiental, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco/EHU, P.O. Box 644, E-48080 Bilbao, España.
beatriz.derivas@ehu.eus

La oxidación catalítica de COV clorados se presenta como la estrategia más adecuada para el control de las emisiones de este tipo de contaminantes a la atmósfera. La elección de un catalizador adecuado (activo y selectivo hacia los productos deseados) resulta imprescindible para lograr el éxito mediante esta técnica. En este sentido, los catalizadores basados en cobalto han demostrado ser efectivos dentro de un gran campo de reacciones catalíticas. Sin embargo, estos óxidos presentan algunos inconvenientes como una lenta oxidación-reducción y una elevada actividad de cloración. Con el objetivo de optimizar su comportamiento, se presenta la adición con pequeñas cantidades de promotores. Entre los diferentes metales que se pueden emplear, se ha seleccionado el rutenio por presentar una gran actividad en las reacciones de oxidación-reducción y una buena resistencia al envenenamiento por cloro. Este trabajo se centra en la síntesis de nanotubos de óxido de cobalto sintetizados mediante una ruta basada en el efecto Kirkendall modificados con Ru. Los catalizadores han sido caracterizados y se ha examinado su eficacia en la eliminación de 1000 ppm de 1,2-dicloroetano (DCE), seleccionado como compuesto clorado modelo.

En este estudio se ha analizado el efecto de la carga de Ru en la actividad de los óxidos sintetizados. Se han preparado tres catalizadores con un contenido nominal de Ru de 0,5, 1 y 1,5%. Para ello, a una disolución de $CoCl_2$ 0,02 M se le añade una disolución de ácido oxálico 0,075 M obteniéndose un precipitado rosa de CoC_2O_4. Este precipitado se dispersa en etanol y se le añade gota a gota una disolución etanólica de NaOH 0,1 M. El sólido se recoge por filtración, se lava y calcina a 500 ºC (16 $m^2\ g^{-1}$). La incorporación del Ru a los óxidos se ha llevado a cabo por impregnación. Para ello, se disuelve la cantidad correspondiente de $Ru(NO)(NO_3)_2$ en agua y se le añade gota a gota H_2O_2 al 15%. A continuación, se calienta la disolución a 95 ºC durante 2 h bajo agitación, una vez transcurrido este periodo se deja enfriar y se añade el Co_3O_4 manteniéndose a 50 ºC durante 24 h. Finalmente se seca en el rotavapor y se calcina a 500 ºC.

Tabla 1- Propiedades los catalizadores Ru/Co_3O_4 en función del contenido de Ru.

Catalizador	Ru, %		XPS		DCE	
	ICP	EDX	Co^{2+}/Co^{3+}	O_{ads}/O_{latt}	T_{50}, ºC	T_{90}, ºC
Co_3O_4	---	---	0,61	0,61	330	400
0,5%Ru/Co_3O_4	0,47	0,54	0,50	0,54	320	440
1%Ru/Co_3O_4	0,69	0,77	0,73	0,67	285	325
1,5%Ru/Co_3O_4	0,88	1,44	0,56	0,56	320	415

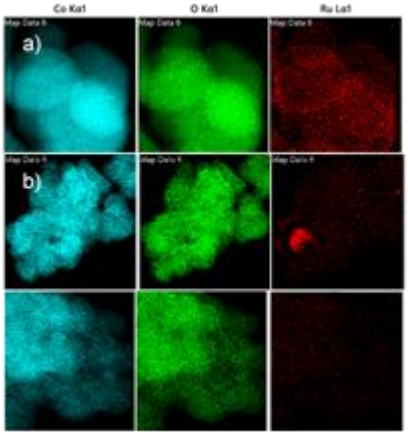


Figura 1- Mapas STEM-EDX: a) 1%Ru/Co_3O_4, b) 1,5%Ru/Co_3O_4, c) 0,5%Ru/Co_3O_4

La adición de Ru implica un aumento apreciable de la eficacia en la eliminación de DCE, con un adelanto marcado en los valores de T_{50} y T_{90} (Tabla 1). El mejor comportamiento es el mostrado por el catalizador 1%Ru/Co_3O_4. Este catalizador, que presenta una elevada dispersión del Ru sobre el óxido de cobalto (Figura 1), se caracteriza por un aumento notable de defectos estructurales (mayor presencia de especies de Co^{2+}) y especies de oxígeno adsorbidas (O_{ads}), que se traducen en un aumento significativo de la actividad del catalizador. Por el contrario, un aumento del contenido metálico (1,5%) da lugar a una distribución del Ru menos homogénea, presentando zonas con una elevada densidad de rutenio y otras con apenas trazas. Por otro lado, el peor comportamiento del catalizador con un menor contenido en Ru (0,5%) se asocia a una fuerte interacción (SMSI) con los nanotubos de Co_3O_4, que resulta en la inserción parcial de los cationes de Ru en la estructura de la espinela. Así, se aprecia un aumento considerable del parámetro de celda (XRD) de 8.0377 a 8.0526 Å tras la incorporación del rutenio. Además, se observa una distorsión del espectro Raman de la muestra (aparición de un hombro en el modo A_{1g}), que puede relacionarse con la formación de nuevos enlaces Ru-O-Co. El efecto negativo del SMSI en el comportamiento catalítico ya ha sido anteriormente reportado para catalizadores de Co y Ru soportados sobre TiO_2 para el proceso Fischer-Tropsch y catalizadores de Ru soportados sobre CeO_2 en reacciones de metanación, entre otros.

Agradecimientos
Los autores agradecen el apoyo económico para la realización de este trabajo al Ministerio de Economía y Competitividad (PID2019-107105RB-I00) y a la Universidad del País Vasco/EHU (PIF18/185) y el apoyo técnico y humano de SGIker-UPV/EHU.

Comunicaciones Orales 10. Catalizadores multi-funcionales / Catálisis y energía
Martes 19/10/2021 Hora: 15:00h – 17:00h (Salón de Actos)

CO-044

ESTRUCTURAS CORE-SHELL AU@MOS_2: EFECTO DE LA ESTRUCTURA Y DEFECTOS SOBRE LAS PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS

Tema: T7. Catálisis y energía.

J.J Quintana González[1], C. Pardanaud[2], A.B. Hungría[1], L. Cubillana Aguilera[3], J.M. Palacios Santander[3], J.C. Hernández Garrido[1] y L. Lajaunie[1].
1 Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Universidad de Cádiz, España.
2 Aix-Marseille Université, CNRS, PIIM, Marseille, Francia
3 Departamento de Química Analítica, Universidad de Cádiz, España. juan.quintana@uca.es

Uno de los mayores retos en cuanto a desarrollo y rentabilidad de las nuevas formas de obtención de H_2 por el método de *water splitting* es la búsqueda de nuevos electrodos para electrocatálisis que no estén basados en Pt, con el objetivo de producir electrodo mas activos y baratos. La síntesis de materiales basados en MoS_2 es una de las estrategias más prometedoras en este ámbito, particularmente sistemas híbridos Au@MoS_2 han demostrado una gran actividad y estabilidad.

En este trabajo, se ha llevado a cabo la síntesis y caracterización estructuras *core-shell* Au@MoS2 con distinta proporción Au/MoS_2 así como diferentes condiciones en la etapa del tratamiento térmico. Los análisis HR-(S)TEM y STEM-EDS mostrados en la figura 1 confirman la formación de estructuras *core-shell*, estas estructuras están formadas por una o pocas capas de MoS_2. Generalmente muestras con menor proporción Au/Mos_2 muestran monocapas de MoS_2 sobre las nanopartículas de oro, llegando incluso a obtenerse capas incompletas. Por otro lado, el número de capas aumenta al aumentar el tiempo de tratamiento térmico. Destaca la coexistencia de fases 2H y 1T del MoS_2 alrededor en el entorno de las partículas. Los correspondientes espectros de Raman resultaron interesantes, especialmente bajo el láser de 633 nm. Se llevó a cabo un análisis a diferente longitud de onda para investigar y lograr discernir entre los diferentes efectos físicos observados en el espectro, tales como: efectos de doble resonancia, resonancia inducida por el oro, efectos de empaquetamiento por la presencia de multicapas, presencia de fases amorfas y cristalinas, defectos, efectos de curvatura, presencia de óxidos…

Las propiedades electroquímicas de las estructuras sintetizadas fueron investigadas con el fin de correlacionar estructura y actividad electroquímica para la reacción de *HER* (reacción de evolución de hidrógeno) en condiciones ácidas, para ello se llevo a cabo medidas de voltametría lineal de barrido en un sistema típico de 3 electrodos. Las muestras con monocapa o capas incompletas de MoS_2 alrededor de la nanopartícula de oro mostraron mejor actividad electrocatalítica que las muestras multicapa. Además, estas muestras muestran una significante reducción del sobrepotencial de la celda con respecto a la actividad mostrada por la fase cristalina MoS_2 – 2H, mostrándose prometedoras para producción de hidrógeno.

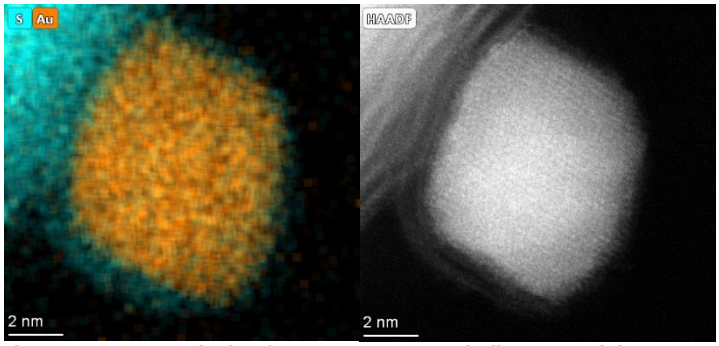


Figure 1: STEM analysis of a Au@MoS_2 core-shell nanoparticle
(Izquierda) Mapas químicos EDS de las señales de Au and S. (Derecha) Imagen STEM -HAADF

Agradecimientos
The authors acknowledge the use of (S)TEM instrumentation provided by the National Facility ELECMI ICTS ("Division de Microscopía Electrónica", Universidad de Cádiz, DMEUCA). We also acknowledge funding from the Andalusian regional government (FEDER-UCA-18-106613), the European Union's Horizon 2020 research and innovation program (grant agreement 823717–ESTEEM3) and the Spanish Ministerio de Economía y Competitividad (PID2019-107578GA-I00).

CO-045

HYDROGENATION OF CO_2 OVER HIGH SURFACE HEXAALUMINATE COMPOUNDS PREPARED BY A SELF GENERATED CARBON TEMPLATE.

Tema: T7. Catálisis y energía.

Juan P. Holgado[1], Alfonso Caballero[1], Sarra Roudane[2], Noureddine Bettahar[2].

[1] Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla y Departamento de Química Inorgánica, Centro mixto CSIC-Universidad de Sevilla, Avda. Américo Vespucio 49, 41092 Sevilla, Spain.
[2]Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques et Applications Université des Sciences et de Technologie Mohamed Boudiaf-Oran,BP.1505 Oran, Algérie.
Email: jp.holgado@csic.es

The extensive use of fossil fuels during last decades has increased the level of CO_2 emissions, resulting in an increase of its concentration in the atmosphere. This increase in CO_2 concentration has been associated with a global climate change. As a result, CO_2 emission depletion could be considered as one of major challenges today. One strategy to face this issue is CO_2 valorization by reduction to value-added products. In particular, the catalytic hydrogenation of CO_2 for synthetic fuel production could be considered a viable solution especially when this process is coupled to industrial CO_2 sources. Even more, if hydrogen was produced by "green" methods we will face an overall neutral CO_2 emission cycle.
CO_2 hydrogenation to produce methane (Sabatier reaction) has been extensively investigated over different metals and metal oxide supported noble metal catalysts, such as Ru, Rh and Pd, due to their superior catalytic performance particularly in mild reaction environment. However, their high cost hinders their application at large scale. A much cheaper and available alternative are nickel-based catalysts, which present comparable catalytic activity for CO_2 methanation.

Considering the reaction mechanism, the catalysts should have suitable surface area to obtain a high metal dispersion and an active adsorption of CO_2 (presence of basic sites). In other words, an appropriate metal-support interaction is essential for efficient catalysts at low temperature. A flexible preparation method that suits all that conditions is the so called "solid phase crystallization" method (spc), where the precursors are mixed to obtain an order structure such a perovskite, an hydrotalcite or an hexaaluminate (i.e $Ni_xA_yB_zO$). This structure, containing homogeneously distributed metals, is further transformed -by a calcination or reduction process- in the formation of a catalytic system Ni_{1-x}/A_yB_zO. Among the cited structures, hexaaluminates have been regarded as one of the most promising materials due to their superior thermal stability More importantly, the catalytic activity can be markedly enhanced by modifying active transition metals (Fe, Co, etc.) or the other cations forming the framework of hexaaluminates.

Three catalysts (namely NiBaAlO, NiCaAlO NiMgAlO) were prepared using a carbon template method, where carbon is self generated from a sol gel that contains an excess of citric acid and the Al and M salts (Ba^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}) by a two step calcination in inert / oxidising atmosphere. This procedure yield Ni particles decorating the surface of a porous high surface area matrix, which present typical XRD pattern of hexaaluminate structure before reaction. Although the Ni particles do not present a small size (20-40 nm) the obtained materials exhibit a high conversion of CO_2 below 500ºC yielding CH_4 as final product with selectivity > 95% and performance stability over > 50h. All the catalysts have been extensively characterized by typical techniques such as XRD, TEM, SEM, BET, RAMAN and in situ XPS. After reaction, samples show no significant changes on their physicochemical properties, including Ni particle size neither coke formation.

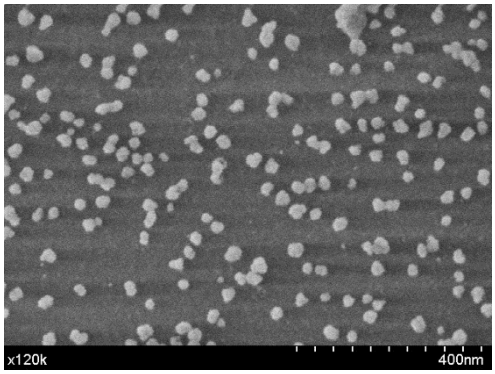


Figure 1.
SEM Image of NiMgAlO Catalyst showing NiO particles on its surface

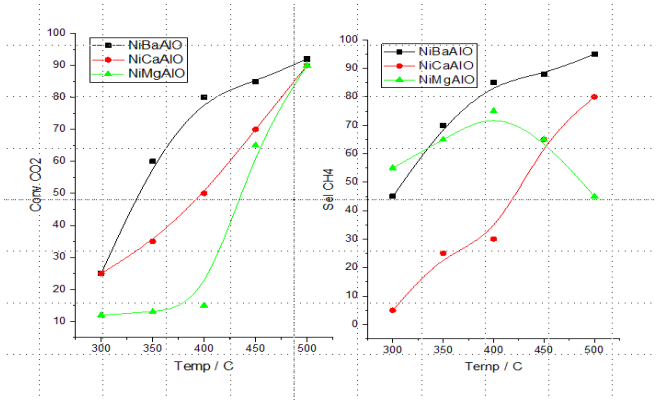


Figure 2-.
Conversion of CO_2 and Selectivity toward CH_4 for the Catalysts

We acknowledge Junta de Andalucia, FEDER Programme and University of Sevilla for funding of Project US-1263455

SECAT 2021
Nuevos Retos de la Catálisis en Química, Medio ambiente y Energía
VALENCIA
18-20 OCTUBRE 2021

CO-046

METAL PHOSPHIDE NANOPARTICLES FOR THE HYDROTREATMENT OF METHYL LAURATE

Tema: T7. Catálisis y energía.

D. García Pérez[1], M.C. Álvarez Galván[1], J.M. Campos Martín[1], S. Habas[2].
1.Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), Madrid, Spain.
2. National Renewable Energy Laboratory, Colorado, USA. **diana.garcia@csic.es**

One of the promising active phases for hydrotreatment processes is transition metal phosphide nanoparticles, being under intensive study for more than 15 years because of their advanced catalytic properties. This work aims to test the activity of catalysts based on NPs phosphide supported on silica in the hydrodeoxygenation of methyl laurate (a model compound for vegetable oil) to produce green liquid fuels.

Monometallic Ni phosphide and Ni-Mo bimetallic ($Ni_{1.6}Mo_{0.4}P$ and Ni_1Mo_1P) phosphide NPs (nanoparticles) have been first synthesized by a facile molecular precursor route. Prepared NPs were characterized by chemical analysis, TEM, and XRD. Chemical analysis confirms the stoichiometry of nanoparticles prepared. TEM analysis indicates the formation of spheric nanoparticles with a narrow distribution. XRD results showed that the peaks of the Ni_2P phase were shifted to a lower Bragg angle, indicating an expansion of the crystal structure due to the insertion of Mo in the structure. These results suggest the formation of bimetallic metal phosphides NPs. The NPs were incorporated into silica support by incipient wetness impregnation of NPs solution. A reference MoP/SiO_2 catalyst has been prepared by wet impregnation on silica using Mo and P precursors dissolved in water followed by in situ reduction to form the phosphide. XRD of the silica-supported NPs shows the diffraction peaks of the forming NPs used.

The prepared catalysts have been tested the deoxygenation of methyl laurate to hydrocarbons. The reaction was performed at two different reactant flows and temperatures. The results of the catalytic activity measurements are presented in Figure 1. Ni_2P and $Ni_{1.6}Mo_{0.4}P$ NPs phosphides showed low catalytic activity in the HDO of methyl laurate, at both temperatures or flows. On the contrary, MoP and Ni_1Mo_1P were very active catalysts at both temperatures and reactants flows. The comparison of Ni_2P and NiMoP reactivities points out synergy for the bimetallic catalyst in this reaction. On the other hand, it is worth noting that catalysts were stable only at 300ºC. With increasing the temperature from 300 up to 350ºC the activity of all the catalysts increased but showed a clear deactivation. With decreasing the space velocity from WHSV= 5.22 h^{-1} (LHSV= 6 mL/g/h) to WHSV= 2.61 h^{-1} (LHSV= 3 mL/g/h), the activity of all the catalysts also increased but less than with the increase of the temperature.

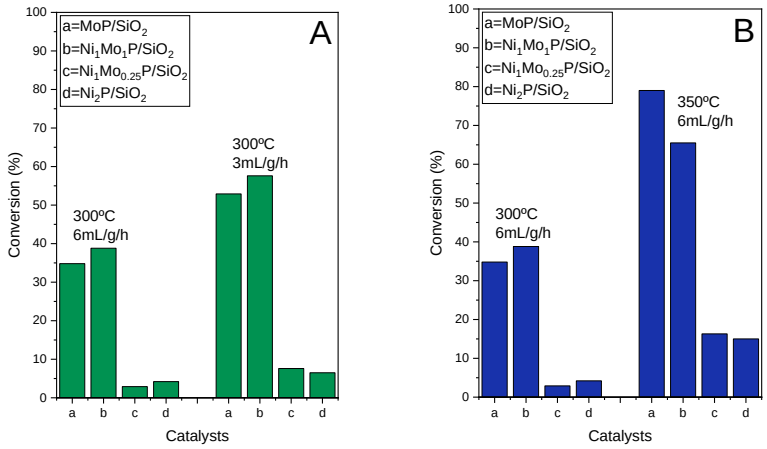


Figure 2. Average conversions for HDO of methyl laurate (A) influence of space velocity (6 or 3 mL/g/h) (B) influence of reaction temperature (300 or 350ºC).

Acknowledgments: The Agencia Estatal de Investigación (AEI) (Spain) supported this work through the project: ENE2016-74889-C4-3-R. DGP acknowledges her contract (BES-2017-079679) to AEI (Spain).

SECAT 2021
Nuevos Retos de la Catálisis en Química, Medio ambiente y Energía
VALENCIA
18-20 OCTUBRE 2021

CO-047

DIRECT SYNTHESIS OF KETONES FROM SYNGAS/DME MIXTURES *VIA* TANDEM CATALYSIS

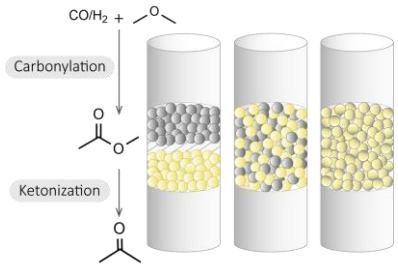
Tema: T6. Catalizadores multi-funcionales.

E. Andrés[1], M.G. Farpón[1], G. Prieto[1*]
1 ITQ Instituto de Tecnología Química (CSIC-UPV), Avd. Los Naranjos s/n, 46022, Valencia, Spain
**e-mail: prieto@itq.upv.es*

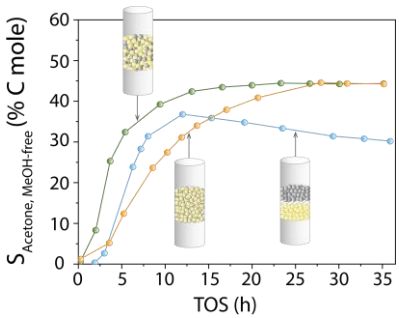
Acetone is an important solvent and chemical intermediate for the production acrylates and bisphenol-A, a precursor for carbonates and epoxy resins. Other light C_{6-} ketones find also applications in the formulation of paints and coatings. The acetone industrial manufacturing process involves several reaction steps starting from oil-derived benzene, and produces equimolar amounts of phenol and acetone. The economics of acetone production through this method is, therefore, strongly connected to phenol demand as well. Synthesis gas, i.e. a mixture of carbon monoxide (CO), hydrogen (H_2) and, in certain cases, also carbon dioxide (CO_2), and its direct C_1 derivatives (methanol, DME), represent an attractive carbon source for the production of commodity chemicals from essentially any carbonaceous feedstock (natural gas, biomass, etc). However, achieving a selective carbon chain propagation from C_1 compounds to ketones remains an important challenge for catalysis. Here we report how the tandem integration of the reaction of carbonylation of methoxy compounds (methanol, DME) with CO, with subsequent ketonization of the corresponding C_2 carboxylic intermediate products on two different catalyst components provides a novel and alternative route for the direct synthesis of ketones from C_1 building blocks.

Zeolites with MOR, FER and ETL structures, all containing eight-member ring (8MR) channels, with a SiO_2/Al_2O_3 ~20, have been applied as carbonylation catalyst components. The Brønsted acidic form of the zeolites was modified by incorporation of silver (molar Ag/Al=0.6). CeO_2-based catalysts have been selected as ketonization components. These catalyst components have been characterized by X-ray diffraction, solid-state ^{27}Al-MAS-NMR, SEM-EDX, (S)TEM, XAS and N_2 physisorption to assess their nanoscale structure and surface reactivity. Both catalytic functionalities have been integrated at various relative amounts and spatial intimacies, from the nm to the cm regimes, in a single fixed-bed reactor. The catalytic performance has been evaluated using as gas feed a synthetic mixture with a 1/45/45/9 DME/CO/H_2/Ar (vol%) composition (H_2/CO=1, CO/DME=45, Ar internal standard for GC analysis) at a total pressure of 2 MPa, in the temperature range of 523 K – 623 K. Prior to reaction, the materials have been treated at 598 K or 773 K under N_2 flow for 6 h. The reactor's effluent was depressurized and analyzed periodically in an Agilent 7890B GC.

a)



b)



c)

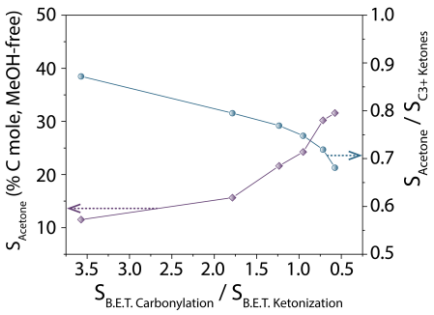


Figure 1. a) Experimental scheme of the different spatial intimacies between the two catalytic functionalities, b) Selectivity to acetone versus time on stream (TOS) for different functionality spatial distances, c) Selectivity to acetone and relative acetone/total ketones selectivity as a function of functionality ratio (expressed as specific area ratio: $S_{B.E.T\ CARBONYLATION}$ / $S_{B.E.T.\ KETONIZATION}$), for a double-bed configuration (cm-range distances) after 35 h of TOS.

The proposed tandem integration leads to the single-pass production of ketones. Major side products are methyl acetate and methanol, which might be recycled to the process inlet. The spatial intimacy between both catalytic functionalities influences the catalytic performance in terms of DME conversion and selectivity. The surface area-specific ratio between both components has been optimized to maximize the selectivity to C_{3-5} ketones, at constant DME conversion of 55±10. Lower reaction temperatures favored the carbonylation step over the ketonization one, increasing the selectivity to the methyl acetate intermediate product, while high temperatures favor heavier oxygenates, likely via secondary aldol condensation and Michael addition routes from primary ketone products, and higher hydrocarbons from oligomerization of lighter olefins. Remarkably, closer proximity between the integrated functionalities enhances acetone selectivity. Under optimized conditions, a 50% C selectivity to C_{3-5} ketones is achieved (methanol-free basis), among which acetone accounts for 45% C (of the total products), with high stability under pseudo-steady state conditions (35 hours on-stream).

Acknowledgements: Funded by the European Research Council (ERC-CoG 864195) and the Ministry of Education (FPU grants FPU17/04751 and FPU17/04701).

CO-048

IN SITU-GENERATED ACTIVE HF-HYDRIDE IN ZEOLITES FOR THE TANDEM *N*-ALKYLATION OF AMINES WITH BENZYL ALCOHOL

Tema: T6. Catalizadores multi-funcionales.

S. Rojas-Buzo, P. Concepción, A. Corma, M. Moliner, M. Boronat
Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los Naranjos s/n, 46022 València, Spain.
serrobu@doctor.upv.es

Transition metal hydrides have been recognized for many years as intermediates or catalysts in industrially relevant processes, such as hydroformylation, olefin isomerization or hydrogen exchange in alkanes, among others. A common strategy to *in-situ* generate reactive transition metal hydrides is via borrowing hydrogen (BH) pathway from a donor molecule. This approach has been tentatively applied in the tandem *N*-alkylation reaction of amines with alcohols, which offers an attractive pathway for the synthesis of secondary amines with high applicability in the pharmaceutical industry, materials science, agrochemistry and biological systems. The principal heterogeneous catalysts that have been reported for this transformation consist in transition metal sites supported on inorganic materials or metal nanoparticles. However, these solids still present some key disadvantages, including metal leaching and/or uncertain stability and recyclability.

Having this target in mind, we propose to study the potential ability of the isolated Hf- and Zr-sites in high-silica zeolites to generate *in-situ* metal-hydride species. In this sense, isolated sites of different transition metals (including Ti, Sn, Zr and Hf) have been incorporated in framework positions of different silicate matrixes (Beta, MFI and MCM-41). The diverse metal-containing materials have been characterized using UV-vis spectroscopy to demonstrate the fully incorporation of the Lewis acid sites in framework positions. The Lewis acid-containing zeolites have been found to be active for the *N*-alkylation reaction of aniline using benzyl alcohol as hydrogen donor, where Hf- and Zr-Beta show the best catalytic performance giving the corresponding *N*-benzylaniline product with high selectivity. Kinetic studies reveal an induction period when using Hf-Beta as catalyst that can be suppressed if a previous activation with benzyl alcohol is performed. DFT calculations and FTIR analysis indicate that tetrahedral Hf-sites in Beta zeolite must be in the open form, that is, with one of the four Hf-O bonds hydrolyzed, to catalyze the dehydrogenation of benzyl alcohol to benzaldehyde, being the amount of open sites considerably higher after a continuous exposure of the Hf-Beta zeolite to the alcohol (Figure 1).

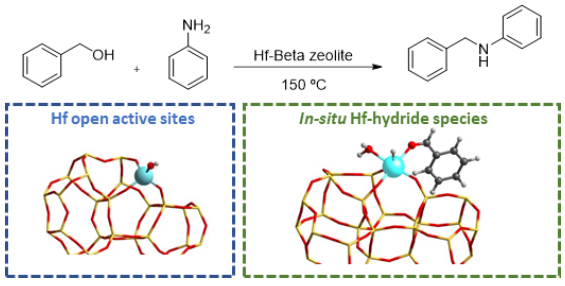
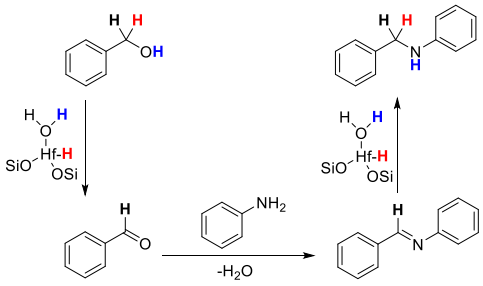


Figure 1-Active site in Hf-Beta zeolite for the *N*-alkylation reaction.

Moreover, theoretical and experimental mechanistic studies reveal that the process occurs through hydrogen borrowing from the methylene group present in benzyl alcohol (Scheme 1). Finally, Hf-Beta has demonstrated high stability in this transformation, since it could be reused at least 4 times without appreciable deactivation. The catalytic system can be extended to the use of aliphatic and biomass-derived amines.

Scheme 1-Proposed mechanism for the *N*-alkylation of aniline with benzyl alcohol catalyzed by Hf-Beta.



CO-049

EFFECTIVE PRODUCTION OF PENTANEDIOLS FROM RENEWABLE FURANIC MOLECULES

Tema: T6. Catalizadores multi-funcionales.

A. Barranca[1], I. Gandarias[1], P. L. Arias[1], I. Agirrezabal-Telleria[1,*]
*[1]Department of Chemical and Environmental Engineering of the Bilbao Engineering School, University of Basque Country (UPV/EHU), Bilbao (Spain). *Corresponding author: iker.aguirrezabal@ehu.eus*

1-5-pentanediol (1,5-PDO) is a compound of interest as polymer precursor, allowing the manufacture of polyesters and polyurethanes via a more economic pathway than from analogues (1,4-butanediol, 1,6-hexanediol). In this context, furfural (FUR) is a key platform bio-chemical to search alternative 1,5-PDO production routes via: i) hydrogenolysis of tetrahydrofurfuryl alcohol (THFA) via furfuryl alcohol (FAL) hydrogenation; ii) direct hydrogenolysis and ring-opening of FAL. Among studied heterogeneous catalysts, hydrotalcites in the form of Layered Double Hydroxides (LDH) present broad structural versatility and great adsorption capacity after converting LDHs into mixed metal oxides (MMO). The M^{2+}/M^{3+} ratio allows tuning catalytic performance and stability for aldol condensation, transesterification or alkylation. Reported systems often use costly metals (Rh/Ru) or use THFA as starting reagent. Even when 1,5-PDO yields are over 60%, such reagents limit their direct use within the FUR platform. This work studies how the nature of bivalent metals (Co^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} or Ni^{2+}) and nature of reagents affect 1,5-PDO production from FUR under batch. Such M^{2+} were introduced within MMOs with Pt sites, supplying hydrogenating intermediates. MMOs were prepared by titrating aqueous precursors of M^{2+} and NaOH into a solution of sodium carbonate. The molar ratio of trivalent (Al^{3+}) and divalent metals (M^{2+}) was preserved 1:4 even when Mg^{2+} was partially substituted by M^{2+} within the parent hydrotalcite, obtaining the $Mg_{0.6}M^{2+}_{0.2}Al_{0.2}$ atomic composition. Pt was introduced in two versions: i) co-impregnated by including in the initial M^{2+} solution; ii) as impregnated metal by contacting MMO with an adjusted Pt solution. As-obtained materials were treated at 773 K under air and then treated under 5% H_2/He at 623 K. Characterization was performed by XRD, CO (dispersion) and CO_2 (basic site density) chemisorption and H_2-TPR.

XRD measurements show that the partial substitution of Mg^{2+} by M^{2+} leads to a complete modification of the parent LDH as well as a marked difference on basic site density. In all cases, catalysts preserve accessible basic sites that will enable the targeted hydrogenolysis steps. Such surface speciation is also reflected in H_2 consumption. The parent LDH contains strong Mg-Al bonds minimizing any H_2 consumption. Such interaction is not altered by Zn^{2+}, indicative of the strong Zn–O affinity. The rest of MMOs, however, show marked H_2 consumption. The reduction of Cu^{2+}-derived clusters occurs at much lower temperatures (400-480 K) than for Co^{2+} or Ni^{2+} (800-1000 K). These temperatures seem high for NiO, indicating that MgO may stabilize NiO sites and thus limit their reduction capacity at low temperature. Pt-containing MMOs nearly preserve the reduction profiles of corresponding M^{2+} and show an additional reduction peak at nearly 500 K. The Pt reduction may proceed through H_2 dissociation, and spillover phenomena may help reduce Co^{2+} and Ni^{2+} species at lower temperatures. All Pt-containing MMOs, except Zn^{2+}, show Pt dispersion of 20-25%, consistent with porous structures and accessible Pt sites. It is also indicative of the presence of similar Pt species irrespective of the nature of MMO support.

Fig. 1A shows FAL hydrogenolysis activity for $2Pt@M^{2+}$ at 423 K. It is worth noting that Co^{2+}, Ni^{2+} and Zn^{2+} are used in their oxidized form, except for Cu^0. The poor Pt^0 dispersion onto $2Pt@Zn^{2+}$ is also reflected by its lack of activity. Both Co^{2+} and Ni^{2+} show marked FAL-derived products, whereas the bare LDH or Cu^0 show much lower FAL hydrogenolysis activity. This is consistent with the configuration angle of adsorbed FAL (Fig. 1B). The overlapping of 3d orbitals on Cu^0 and the oxygen anti-bonding orbital on FAL lead to repulsive forces, yielding perpendicularly oriented FAL that weakly interact. This is also consistent with the absence of products such as 2-methylfuran derived from the

hydrogenation of the C=O bond in FAL. On the contrary, Co^{2+} species allow a horizontal FAL surface configuration (Fig. 1B) and thus enable the furanic C–O bond hydrogenolysis. The 2Pt@Co^{2+} material shows a hydrogenolysis yield of nearly 70% of propanediols, among which 1,5-PDO represents 47% with a productivity of 1.2 $mol_{1,5\text{-}PDO}kg_{cat}^{-1}h^{-1}$. These results outstand compared to reported Pt-based hydrotalcites under analogous reaction conditions. The results indicate the predominance for the direct hydrogenolysis and ring-opening of FAL intermediates from FUR using Co^{2+}-based materials (Fig. 1C), outstanding compared to studied metals catalyzed via THFA. The optimized LDH-based catalytic system competes with reported heterogeneous catalysts, paving the way to alternative and feasible pathways to produce sustainable polymers from 1,5-PDO in the future.

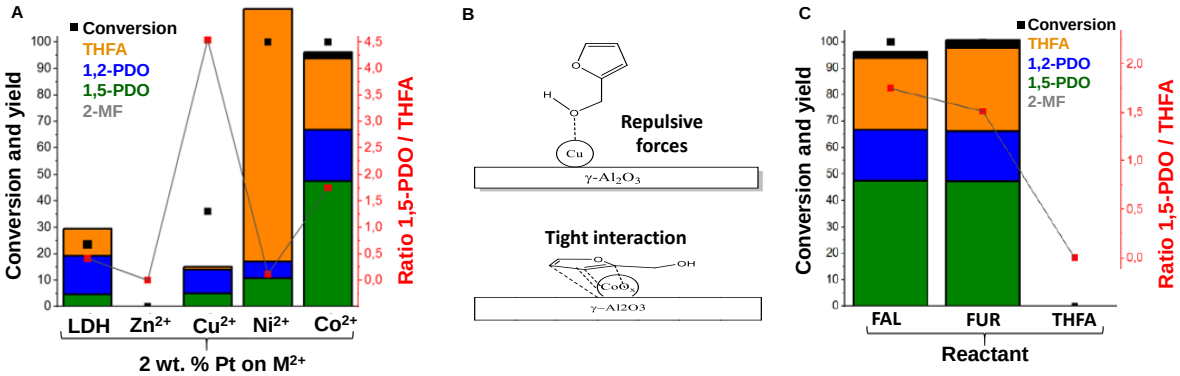


Figure 1. A) Conversion of furfuryl alcohol (FAL) into hydrogenation production on bivalent metals (M^{2+}) onto Pt-MMOs at 423 K. B) Configuration of FAL molecule on Cu and Co species. C) Hydrogenolysis product distribution for Co^{2+} using different starting reactants.

Comunicaciones Orales 11. Catálisis medioambiental IV
Miércoles 20 /10 /2021 Hora: 10:00h – 11:00h (Paraninfo)

CO-050

CONTROLLED GA^0-CU^0 RATIO IN SILICA-SUPPORTED CUGA ALLOYS REVEALS THE PROMOTING EFFECT OF GA^0 IN THE HYDROGENATION OF CO_2 TO METHANOL

Tema: T3. Catálisis medioambiental.

M. Tejeda-Serrano,[1] J. L. Alfke,[1,2] T. Gani,[1] L. Lin,[3] C. Copéret,[1] O. V. Safonova.[2]
1 Department of Chemistry and Applied Biosciences, ETH Zurich, Vladimir Prelog Weg 2, CH-8093 Zurich, Switzerland.
2 Paul Scherrer Institute, CH-5232 Villigen, Switzerland.
3 Air Liquide Forschung und Entwicklung GmbH (ALFE), Gwinnerstrasse 27-33, 60388 Frankfurt am Main, Germany.
mariatejeda1991@gmail.com

The catalytic hydrogenation of CO_2 to methanol (MeOH) is a promising technology that can help mitigate the increasing CO_2 content in the atmosphere by incorporating this molecule into a carbon neutral cycle. In the so–called methanol economy, MeOH and its derivatives could replace fossil fuels as means of energy storage, ground transportation fuel, and raw materials for synthetic hydrocarbons and their products, provided that: 1) hydrogen is derived from green technology, e.g. water electrolysis using excess intermittent energy, and 2) efficient CO_2 capture technologies are available.

The activity and selectivity of the Cu-based catalysts strongly depends on the support and/or the presence of various promoters. Recent reports show that Cu nanoparticles, supported on Ga single site decorated silica; which were synthesized via surface organometallic chemistry (SOMC); exhibit excellent activity and selectivity for this reaction. In this system, denoted Cu-Ga@SiO_2, Ga is partially reduced to Ga^0 during pre-treatment with hydrogen (precatalyst state) and forms an alloy with Cu. However, under reaction conditions, Ga is reoxidized to Ga^{III}. In contrast, when a catalyst with identical Cu and Ga loadings is prepared by introducing Ga_2O_3 via incipient wetness impregnation (IWI), followed by introduction of Cu via SOMC, the resulting catalyst, denoted Cu@Ga_2O_3/SiO_2, is inactive despite comparable particle sizes. X-Ray absorption near edge structure (XANES) and multivariate curve resolution (MCR) analysis of the Cu-Ga_2O_3/SiO_2 and Cu-Ga@SiO_2 precatalysts reveal that they mainly difference between catalysts is the fraction of Ga^0. Supported Ga_2O_3 is shown to be more reducible than the Ga single sites, resulting in a higher Ga^0/Cu ratio in the precatalyst.

Here, we show the development of a SOMC approach via co-grafting of Cu and Ga precursors to directly synthesize supported, alloyed $Cu_{1-x}Ga_x$ nanoparticles. They were prepared by the subsequent grafting $Ga_2(O^tBu)_6$ and $Cu_4(O^tBu)_4$ on SiO_2, followed by hydrogenation. That procedure yields in a material containing mostly Ga^0 in the precatalyst state. Using these materials, we show that an optimal Ga-promotional effect on the CO_2 hydrogenation is observed for $Cu_{1-x}Ga_x$ with x = 0.1 ($Cu_{0.9}Ga_{0.1}$), while higher content decreases catalysts performances, e.g. the catalyst becoming practically inactive at x = 0.2 ($Cu_{0.8}Ga_{0.2}$) (Figure 1).

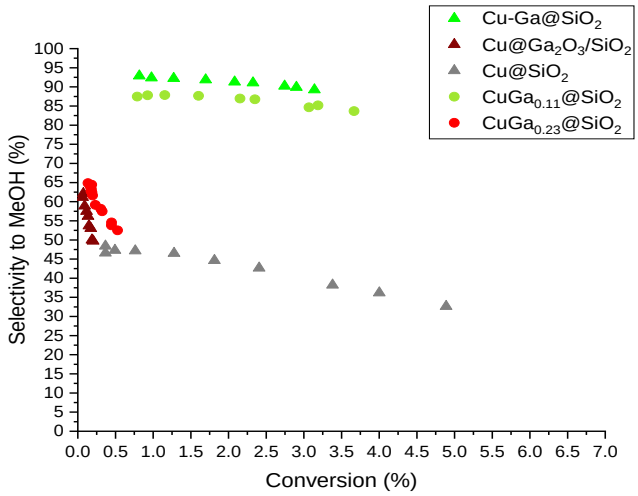


Figure 1. Overall MeOH selectivity *vs.* conversion for Cu-Ga@SiO_2, Cu@Ga_2O_3/SiO_2 and $Cu_{1-x}Ga_x$@SiO_2 (x= 0.11 and 0.23) compared to Cu@SiO_2.

SECAT 2021
Nuevos Retos de la Catálisis en Química, Medio ambiente y Energía
VALENCIA
18-20 OCTUBRE 2021

CO-051

MICROWAVE-ASSISTED SYNTHESIS OF ZR/HF PORPHYRIN-BASED METAL-ORGANIC FRAMEWORKS FOR CO_2 CYCLOADDITION

Tema: T3. Catálisis medioambiental.

S. Carrasco[1,3], G. Orcajo[1], F. Martínez[2], G. Calleja[1], P. Horcajada[3]

1 Department of Chemical, Energy and Mechanical Technology. Chemical and Environmental Engineering Group, ESCET, Rey Juan Carlos University, C/ Tulipán s/n, E-28933 Móstoles, Madrid, Spain

2 Department of Chemical and Environmental Technology, University Rey Juan Carlos, Tulipán s/n, Móstoles, 28933, Spain

3 Advanced Porous Materials Unit (APMU), IMDEA Energy, Avda. Ramón de la Sagra 3, E-28935 Móstoles, Madrid, Spain

CO_2 emissions are one of the most concerning challenges that our society is facing nowadays. Besides, due to the different strategies and more severe legislations, there is an urgent need to prepare new materials capable of mitigating this issue in the short to mid-term. Metal-organic frameworks (MOFs) are porous coordination polymers that have proven to be useful as catalysts due to the presence of coordinatively unsaturated metal sites (CUS) pointing to the inside of the porous channels. In addition, their micro- and meso-porosity enables the fast diffusion of different chemical species to these catalytic active sites. Among the currently available materials, MOFs show optimal features for this purpose in terms of chemical tunability as they can be prepared from a variety of organic linkers, either commercial or synthesized in the lab, and different inorganic units (metal ions, clusters, layers…). However, some limitations remain as a challenge, mainly reproducibility and stability, in terms of synthesis and performance, respectively.

Here, we present an efficient and robust microwave-assisted synthesis of different Zr(IV) and Hf(IV) porphyrin-based MOFs for CO_2 capture and its further selective conversion into cyclic carbonates. Tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin (TCPP) was chosen as the organic polydentate ligand as it enables the presence of new CUS within the framework. The method consists in two consecutive steps: i) preparation of the metal cluster in the presence of benzoic acid as modulator (5 min); and ii) synthesis of the MOF by adding TCPP and an organic acid to the previous mixture (20 min). An additional microwave-assisted step (10 min) was included to fit different metal ions inside the pyrrole cavity of TCPP (M = Co, Zn, Sr, etc.).

By modulating both the nature and the amount of the organic acid, two different structures with tunable crystal size were successfully isolated and fully characterized (Fig. 1), known as Porous Coordination Networks (PCNs) 222 and 224 (>70% yield), being (Hf)PCN-224(M) reported here for the first time. We evidenced that similar linker/metal combinations yielded different frameworks and properties if the pre-polymerization mixture composition was finely controlled, resulting in different coordination environments of Zr/Hf(IV). These materials demonstrated to be stable in aqueous media under harsh conditions (pH<11, ultrasounds and high temperature).

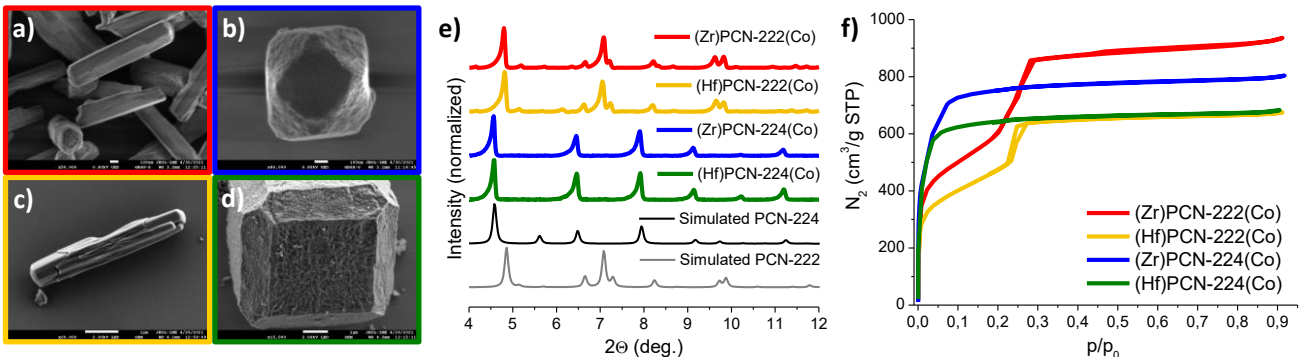


Figure 1. HR-SEM images of a) (Zr)PCN-222(Co) (red), b) (Zr)PCN-224(Co) (blue), c) (Hf)PCN-222(Co) (yellow) and d) (Hf)PCN-224(Co) (green). e) PXRD patterns and f) nitrogen sorption isotherms of the previous polymers, according to the color code.

Epichlorohydrin was selected as the model epoxide for CO_2 cycloadditions, requiring the addition of tetrabutylammonium bromide (TBAB) as co-catalyst under neat conditions at room temperature. Different parameters affecting the catalysis were tested, achieving the best results with Co(II)-metalated polymers (> 90% conversion and > 99% selectivity).

Acknowledgements
This project has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under the Marie Skłodowska-Curie grant agreement No 754382 and H2020-MSCA-ITN-2019 HeatNMof (ref. 860942). This work has been also supported by the Regional Government of Madrid (Project ACES2030-CM, S2018/EMT-4319) and the Spanish Ministry of Science and Innovation, and the Spanish State Research Agency (Project PGC2018-099296-B-I00).

SECAT 2021
Nuevos Retos de la Catálisis en Química, Medio ambiente y Energía
VALENCIA
18-20 OCTUBRE 2021

CO-052

PRODUCCIÓN DE SORBITOL MEDIANTE TRANSFERENCIA CATALÍTICA DE HIDRÓGENO SOBRE CATALIZADORES NI-RANEY

Tema: T3. Catálisis medioambiental.

B. García, J. Moreno, J. Iglesias
Universidad Rey Juan Carlos, Tulipán s/n, 28933, (Móstoles) Madrid, España
beatriz.gsanchez@urjc.es

El sorbitol es el poliol derivado de la biomasa con mayor volumen de producción mundial. Es una molécula con amplia versatilidad que encuentra aplicación en la industria alimentaria, cosmética y farmacéutica; es además un intermedio en la obtención de productos de alto valor añadido, por lo que es considerada una de las diez moléculas plataforma derivadas de la biomasa de mayor interés. A escala industrial, el sorbitol se obtiene por hidrogenación catalítica de la glucosa a alta presión. Como alternativa, se plantea la transferencia catalítica de hidrogeno que provenga de alcoholes derivados de la biomasa para mantener el carácter renovable del proceso, eliminando así la necesidad de hidrogeno molecular y trabajando bajo condiciones suaves de operación.

La reducción de glucosa a sorbitol por transferencia de hidrogeno ha sido estudiada en presencia de catalizadores comerciales del tipo Níquel Raney utilizando diferentes alcoholes y dioles como agentes dadores de hidrógeno. El estudio comparativo entre monoalcoholes de cadena corta muestra que existen varios parámetros relevantes en la selección del mejor dador, como el tipo de alcohol, primario o secundario, y la longitud de la cadena de alquilo. Los resultados de este estudio ofrecen los mejores resultados en presencia de etanol (Figura 1), capaz de reducir la glucosa a sorbitol en condiciones neutras de reacción alcanzando rendimientos próximos al 60% de sorbitol.

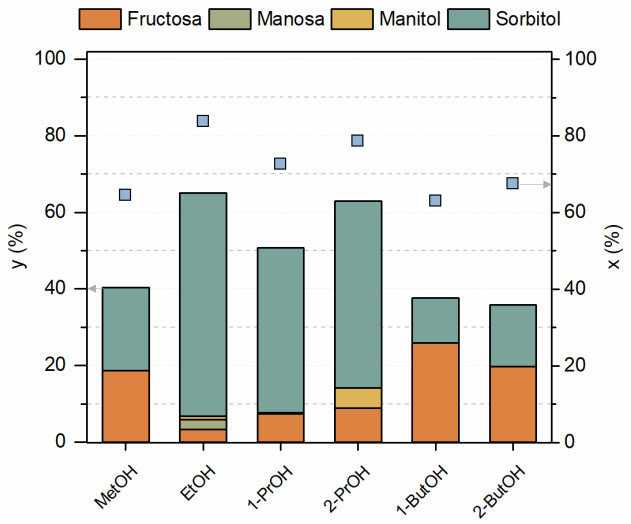


Figura 1 - Influencia del alcohol de sacrificio en la reacción de conversión de glucosa a sorbitol en presencia de catalizadores Níquel Raney tras 6 h de reacción.

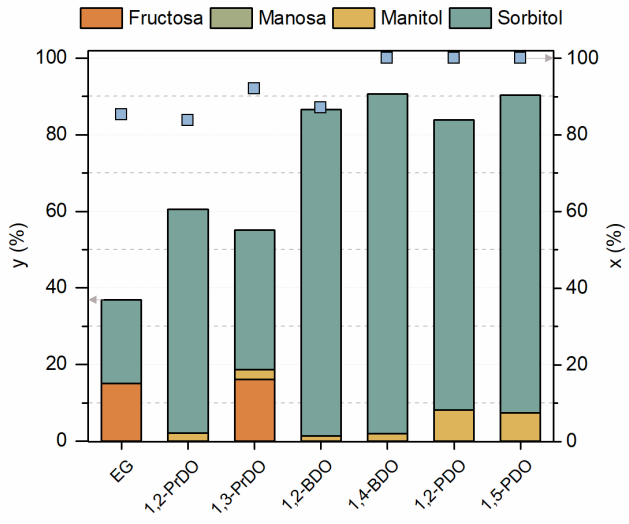


Figura 2 - Resultados de la hidrogenación catalítica de la glucosa en presencia de diferentes dioles como dadores de hidrógeno tras 4 h de reacción.

Los dioles de sacrificio muestran rendimientos aun superiores como dadores de hidrogeno cuando sustituyen al etanol en la reacción (Figura 2). La longitud de la cadena alquilo sigue siendo un parámetro importante, cadenas más largas proporcionan mejores resultados. Con el empleo de 1,2-dioles la selectividad a sorbitol es mayor que en presencia de dioles terminales, no obstante, destacan el 1,4-butanodiol y el 1,5-pentadiol por alcanzar rendimientos a sorbitol superiores al 90%, lo que supone una ventaja desde el punto de vista medioambiental ya que pueden producirse a partir de recursos biomásicos. Además, con el empleo de metales promotores como molibdeno, se ha conseguido mejorar la actividad y estabilidad del catalizador Níquel Raney incluso a bajas temperaturas.

Agradecimientos
Esta investigación ha sido financiada por el Ministerio de Ciencia, innovación y Universidades (RTI2018-094918-B-C41 t RTI2018-094918-B-C42) y por la Comunidad de Madrid y el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (BIOTRES-CM S2018/EMT-4344).

Comunicaciones Orales 12. Catálisis y energía I
Miércoles 20/10/2021 Hora: 10:00h – 11:00h (Salón de Actos)

CO-053

EFFICIENT DEHALOGENATION OF UNRECYCLABLE PLASTIC RESIDUES VIA CATALYTIC PYROLYSIS OVER SUPPORTED FE2O3 AND CAO CATALYSTS

Tema: T7. Catálisis y energía.

L. Amodio[1], J. López[1], H. Hernando[1], J. Fermoso[1], J.M. Moreno[1], D.P. Serrano[1,2]
1 Thermochemical Processes Unit, IMDEA Energy Institute, Spain
2 Chemical and Environmental Engineering Group, Rey Juan Carlos University, Spain
e-mail: ***lidia.amodio@imdea.org***

The global consumption of plastic continues to increase due to their low cost, properties (lightness, ease of shaping, corrosion resistance, etc.), and versatility. Manufacture of plastic goods typically involves the mixing of several polymers with additives (i.e. plasticizers or flame retardants) to improve their properties. Polymer recycling processes (e.g. Creasolv®) are being developed to manage these plastic residues, but their complexity hinders their complete recovery. In particular, there is a concern regarding the presence of chlorinated and brominated compounds that represent a serious environmental threat. Plastic wastes can be converted into liquid oils by pyrolysis, nowadays great efforts being focused on the design of catalysts able to remove halogens (Cl and Br) to produce fuels or valuable products that meet refinery requirements.

Thus, in this work, the catalytic pyrolysis of a Creasolv® residue to produce partially dehalogenated oils was studied over different Fe_2O_3 and CaO based catalysts. The tests were performed in a fixed-bed reactor at 550°C and 450°C, for the thermal and catalytic zones, respectively, using a catalyst-feed ratio = 0.4. Catalysts used were prepared by wet impregnation of 2 zeolites (n-ZSM5 and USY) and attapulgite (ATP) with an active phase loading of 5 wt.%.

As shown in Table 1, the raw plastic consists of a complex mixture of polymers that contains certain amounts of inorganic matter (ash) and heteroatoms (N, O, Cl and Br). In the thermal pyrolysis test (NC), more than 70 wt.% of the organic matter of the plastic waste was converted into liquid oil (see Figure 1). Although the presence of a catalyst caused some decrease of the oil yield, it also led to a reduction in the halogen content. Moreover, the dehalogenation degree was enhanced by the incorporation of Fe_2O_3 and CaO to the formulation of the catalysts. In this way, while the parent USY and ZSM-5 zeolites showed poor dechlorination activity on their own, the Cl removal from the oil was significantly enhanced with the addition of the metal oxides, especially Fe_2O_3. Thus, Fe_2O_3/USY exhibited the best behaviour in terms of both dechlorination (-87%) and debromination (-95%), giving rise to an oil with an overall halogen concentration (about 670 ppm) relatively close to that required for refinery processing.

Table 1. Proximate and ultimate analyses of the Creasolv® plastic residue

Sample	Major polymers	Proximate analysis (wt.%)			Ultimate Analysis (wt.%)							HHV (MJ/kg_{db})
		Ash	Volatiles	F. Carbon	C	H	N	S	O	Cl	Br	
Creasolv residue	ABS,LDPE,PA,PC,PMMA	15.4	79.7	4.9	59.1	7.1	5.8	-	12.0	0.33	0.26	27.4

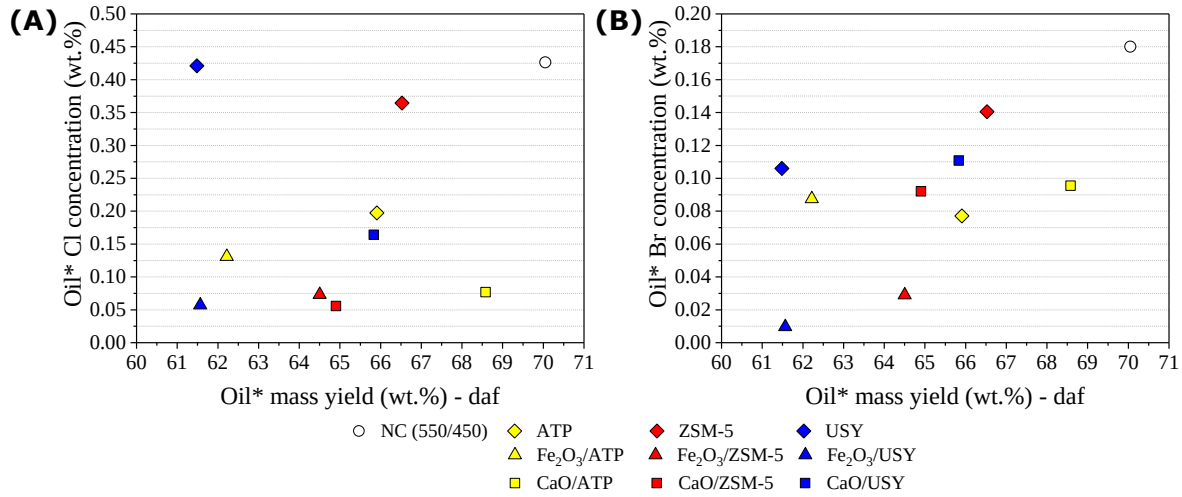


Figure 1. Thermal and catalytic pyrolysis: of the Creasolv residue: Cl (A) and Br (B) contents vs mass yield of the oil fraction.

Acknowledgements: Authors gratefully acknowledge the financial support from the European Union Horizon 2020 program under grant agreement no 820895 (NONTOX Project).

CO-054

EFECTO DEL MÉTODO DE HIBRIDACIÓN EN CATALIZADORES BIFUNCIONALES BASADOS EN CZA Y $H_3PW_{12}O_{40}$ SOPORTADO PARA SÍNTESIS DIRECTA DE DME A PARTIR DE GAS DE SÍNTESIS

Tema: T7. Catálisis y energía.

E. Millán Ordóñez, N. Mota, B. Pawelec, R.M. Navarro
Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP), CSIC, Madrid, España.
elena.millan.ordonez@csic.es

A nivel industrial, el dimetil éter (DME) se produce en dos etapas: a partir de la hidrogenación de CO/CO_2 se obtiene metanol que posteriormente se deshidrata para producir DME. En la primera etapa existe una elevada limitación termodinámica que conduce a una baja conversión (15-25%) y altas recirculaciones y costes. La síntesis directa de DME a partir de gas de síntesis (STD) pretende evitar esta limitación, ya que ambas reacciones tienen lugar *in situ* ($2CO/CO_2 + 6H_2 \rightarrow CH_3OCH_3 + 3H_2O$). Hasta la fecha, el sistema catalítico híbrido $Cu/ZnO/Al_2O_3$ (CZA)/HZSM-5 se considera la mejor formulación para la STD, sin embargo, estos catalizadores híbridos sufren desactivación. Los heteropoliácidos (HPAs) se están convirtiendo en una interesante alternativa para superar dichas limitaciones debido a su mayor eficiencia en la deshidratación de metanol a baja temperatura. Los HPAs con estructuras de tipo Keggin se han investigado para la síntesis de DME a partir de metanol, pero pocos estudios se han centrado en su hibridación con CZA para STD. En este sentido, nuestro objetivo es estudiar la preparación y eficiencia de híbridos bifuncionales para STD basados en $H_3PW_{12}O_{40}$ soportado combinado con CZA. Considerando que las características fisicoquímicas y el rendimiento de los catalizadores bifuncionales dependen de la interacción entre los sitios metálicos y ácidos, en este trabajo se estudia el efecto del método de hibridación mediante cuatro métodos de mezcla física diferentes.

El catalizador CZA (68/29/3) se preparó mediante co-precipitación y se calcinó a 340 °C. El catalizador de $H_3PW_{12}O_{40}$ (HPW) soportado se preparó mediante impregnación a humedad incipiente sobre TiO_2. Los catalizadores híbridos (relación másica 2:1) se prepararon mediante cuatro métodos de mezcla: simple, suspensión, molienda y prensado. Los catalizadores híbridos finales se obtuvieron a partir de la reducción bajo un flujo H_2/N_2a 200ºC. Las muestras se caracterizaron mediante diferentes técnicas: XRD, DRIFTS, H_2-TPR, N_2-isotermas, N_2O-quimisorción, (^1H, ^{31}P) MAS-NMR y NH_3-TPD. La actividad catalítica se midió en un reactor de lecho fijo a 250 °C y 30 bar a partir de gas de síntesis.

El contacto entre las funciones de síntesis de metanol y deshidratación conduce a un intercambio de cationes entre los protones del HPW y los iones Cu^{2+}/Zn^{2+} del CZA, lo que da lugar a una disminución de la superficie específica del Cu y a una modificación de la acidez y la estructura de las unidades del HPW. Las modificaciones en las funciones de síntesis y deshidratación del metanol son especialmente significativas en la muestra preparada por mezcla-prensado, moderada en la muestra preparada por molienda y menos significativa en las muestras preparadas por suspensión y mezcla simple. El catalizador bifuncional preparado por mezcla-prensado, fue ineficaz para la producción de DME, mientras que para el resto de las muestras, la producción de DME aumenta en el siguiente orden de preparación del catalizador: suspensión > mezcla simple > molienda (Figura 1). Los cambios en la fuerza y estructura de los sitios ácidos de las unidades HPW en el catalizador bifuncional determinan la selectividad para la producción de DME. A este respecto, los catalizadores bifuncionales que conservan la estructura y la fuerza de los sitios ácidos de las unidades HPW (los preparados por mezcla simple y suspensión) muestran una mayor selectividad para DME que el catalizador bifuncional preparado por mezcla-molienda.

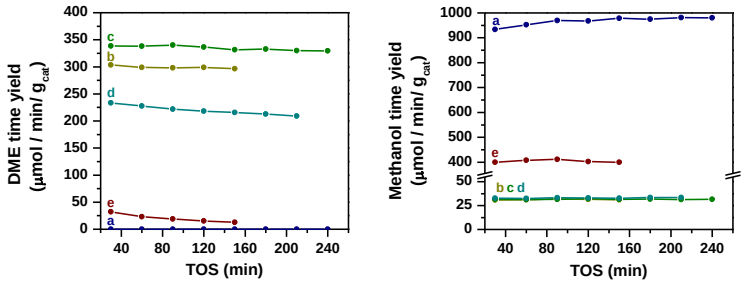


Figura 1. Producción de DME y metanol de catalizadores bifuncionales: CZA (a), simple (b), suspensión (c), molienda (d) y presión (e).

Los resultados obtenidos muestran que las propiedades y el rendimiento catalítico de los catalizadores bifuncionales CZA-HPW/Ti están claramente condicionados por el método de preparación que determina la extensión y la proximidad del contacto físico entre sus componentes. Los contactos tienen que ser modulados con precisión para encontrar un compromiso que permita que ambas funciones sean activas.

SECAT 2021
Nuevos Retos de la Catálisis en Química, Medio ambiente y Energía
VALENCIA
18-20 OCTUBRE 2021

CO-055

STABLE METHANE DRY REFORMING ON MONODISPERSED, SUB-NM AND BIMETALLIC CLUSTERS BOTTOM-UP ASSEMBLED FROM ATOMICALLY CO-DISPERSED METALS

Tema: T7. Catálisis y energía.

M.G. Farpón[1], B.B. Sarma[2], G.Agostini[3], C.Marini[3],N.Pfänder[2], G.Prieto[1,2,*]

1 ITQ Instituto de Tecnología Química, (CSIC-UPV), Av. los Naranjos s/n 46022, Valencia, Spain.
2 Max Planck Society, 45470 Mülheim an der Ruhr, Germany.
3 ALBA Synchrotron Light Source, Carrer de la Llum 2-26, Cerdanyola del Vallès, 08290, Barcelona, Spain.
** E-mail: prieto@itq.upv.es*

Bimetallic nanocluster-based catalysts have emerged as a concept of prominent interest due to symbiotic effects inherent to the coexistence of two metals within an active site. Moreover, these effects are particularly noticeable in the sub/low-nanometer range, in which coordinatively unsaturated metal atoms (*c.u.s*) are particularly abundant. The latter are considered essential for C-H bond activation for oxidative methane conversion processes. Nevertheless, the stabilization of two metals in such small aggregates constitutes a major challenge. In this work, we explore a route based on the synthesis of atomically dispersed species on a MgO support which, under controlled reduction treatment, triggers the formation of very small bimetallic clusters displaying significant size uniformity. These materials have been applied as catalysts in the dry reforming of methane (DRM) with CO_2 to illustrate the remarkable stability brought about by cluster monodispersity compared to conventional synthesis routes leading to polydispersed metal nanoparticles on the same support.

A series of Pd-Pt/MgO catalysts (1.0 M_{atom} nm^{-2}) has been synthesized via oxidative metal redispersion. Acetylacetonate (*acac*) metal precursors were incorporated on high-surface area MgO via wet impregnation and subsequently thermally treated at 623-1023 K in air. Materials were characterized via EM, XRD and in situ XAS. DRM catalytic tests were performed in a 7.8 mm stainless steel reactor at 923 K and 1 bar, with a catalyst load of 200 mg and constant WHSV value of 6.9 h^{-1}.

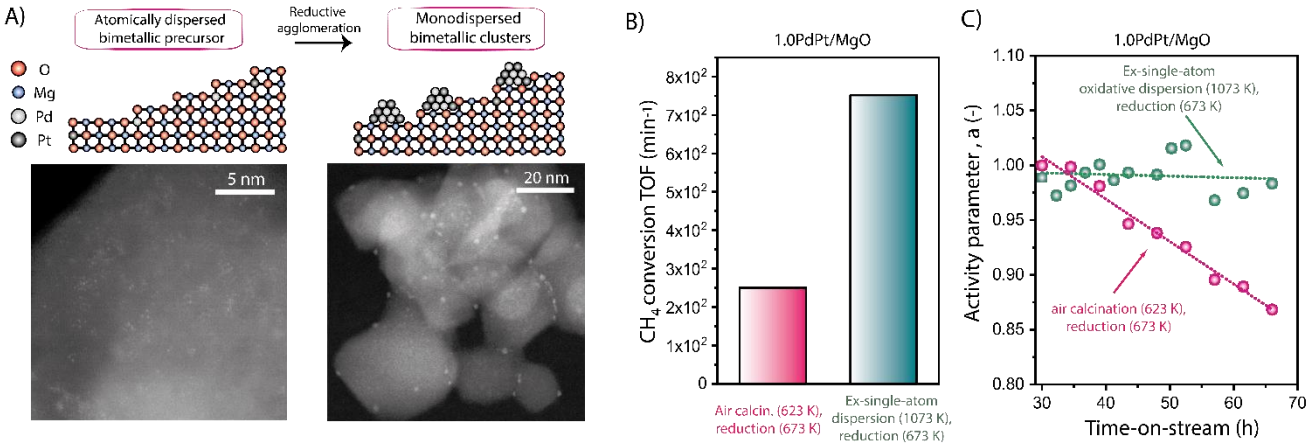


Figure 1. A) Scheme of the (sub-)nm bimetallic clusters assembly from single-atom precursors and the corresponding C_s-HAADF-STEM micrographs for PdPt/MgO catalyst (Pd:Pt=50:50 at metal content of 1.0 M_{at} nm^{-2} (M=Pd+Pt)). Comparison of DRM activity (B) and deactivation kinetic modelling (C) for catalysts derived from metal oxide NPs or single atom precursors, respectively.

XRD and HAADF-STEM results revealed that those materials prepared via calcination at conventional temperatures (623 K), required to decompose the *acac* metal precursors, plus H_2-reduction led to the formation of bimodal metal NP size distributions. In contrast, materials calcined at 1073 K resulted in isolated metal atoms entrapped within the MgO lattice, which agglomerated into highly dispersed clusters upon reduction (Fig 1.A). EDS nanospectroscopy and XAS were employed to delve into the local environment of the metal centers and corroborate the bimetallic nature of the species. *In situ* TPR-XANES

experiments elucidated the downshift in the onset reduction temperature of Pt in PdPt/MgO samples, compared to Pt/MgO monometallic counterparts, highlighting bimetallic effects in metal reductive agglomeration. EXAFS confirmed the bimetallic character of the very small (~1 nm) clusters derived from single-atom bimetallic precursors. DRM tests revealed a superior performance of the latter, compared to their nanoparticulate analogues, likely due to the higher abundancy of *c.u.s* (Fig.1B). Moreover, despite their lower size, sub-nm clusters displayed also enhanced stability towards deactivation (Fig.1C), presumably due to their monodispersity, which lowers the driving force for Ostwald ripening sintering. These results shed light over the validity of the described methodology for the synthesis uniformly sized bimetallic clusters in the low-to-sub nm regime, which is also amenable to other combinations of 4d-5d transition metals as it will be shown in the full contribution.

Acknowledgements: FPU17/04701 grant, Humboldt foundation & ALBA light source (CLAESSBL22 Exp. 2019023278).

Comunicaciones Orales 13. Transformación de hidrocarburos
Miércoles 20/10/2021 Hora: 12:10h – 13:30h (Paraninfo)

CO-056

CATALYTIC CONVERSION OF CYCLOPENTANONE INTO DIMETHYL ADIPATE OVER SOLID BASES: A STUDY OF THE SELECTIVITY

Tema: T4. Transformación de hidrocarburos: petroleoquímica, biomasa y gas natural.

I. Martínez-Salazar[1], M. López Granados[1], R. Mariscal[1]
1 Grupo de Energía y Química Sostenible (EQS), Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP-CSIC), C/ Marie Curie 2, Campus de Cantoblanco, 28049, Madrid, España.
i.salazar@csic.es

The synthesis of dimethyl adipate (DAP, a stable configuration of adipic acid) from biomass-derived cyclopentanone (CPO) and dimethyl carbonate (DMC) constitutes an attractive greener route than petroleum-based industrial processes. Solid basic catalysts such as MgO, $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2{\cdot}4H_2O$, $KOCH_3$ and $Ca(OCH_3)_2$ were used achieving a DAP yield up to 30% at 260ºC. In addition to the type of catalyst, other operating variables such as substrate, time, temperature and CPO concentration have been studied. It has been established that the main challenge is to reach a high selectivity to DAP. The methylation of DAP and CPO, and the self-aldol condensation of CPO to form dimers and oligomers occurs along with the selective pathway. It has been identified that for short times, to prevent methylation and dilute concentrations to avoid CPO self-condensation, the DAP formation rate is much higher than for these competitive reactions. Finally, It should be noted that a DAP productivity up to 3.45 $g{\cdot}g_{cat}^{-1}{\cdot}h^{-1}$ has been achieved under mild conditions.

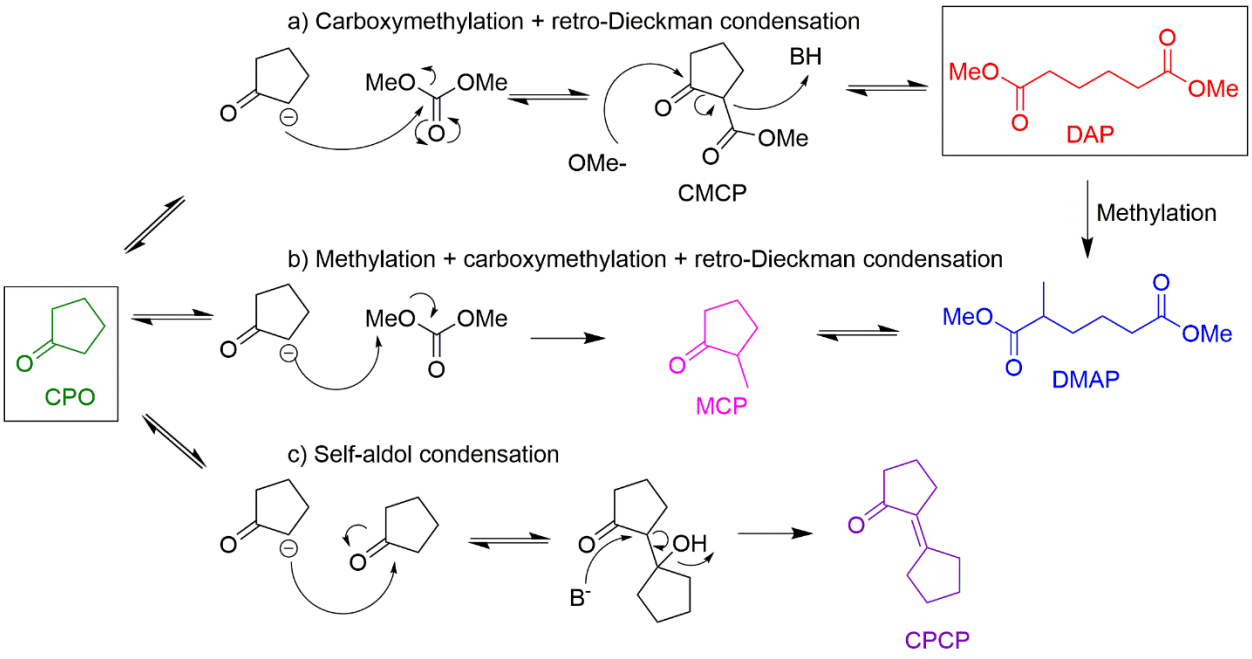


Figure 2: Reaction pathways for the catalytic conversion of cyclopentanone and dimethyl carbonate.

Agradecimientos
Se agradece al Ministerio de Ciencia e Innovación por financiar esta investigación a través del proyecto VALBIOCAT (RTI2018-094918-B-C41).

CO-057

FUNCIONALIZACIÓN DE MOF-UIO-66 MEDIANTE LA INTRODUCCIÓN DE GRUPOS SULFATO Y SU APLICACIÓN COMO CATALIZADOR EN LA DESHIDRATACIÓN DE BUTANOL

Tema: T4. Transformación de hidrocarburos: petroleoquímica, biomasa y gas natural.

J.M. Conesa[1,2], M.V. Morales[1,2], J.M. Zamaro[3], A. Guerrero-Ruiz[2], I. Rodríguez-Ramos[1],
1 Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/ Marie Curie 2, 28049, Madrid, España
2 Departamento de Química Inorgánica y Quimica Técnica, UNED, Avda. Esparta s/n, 28232, Las Rozas, Madrid, España
3 Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, FIQ, UNL, CONICET, Santiago del Estero 2829 (300), Santa Fe, Argentina
jm.conesa@csic.es

La deshidratación del butanol producido a partir de la biomasa, que permite la obtención de butenos, se plantea como una ruta de valorización sostenible y eficiente para conseguir compuestos químicos de gran uso partiendo de materiales naturales renovables, evitando de este modo la utilización de recursos fósiles irremplazables. El incremento previsto en la demanda de olefinas C_4, que no podrá ser satisfecho con el petróleo en el futuro, requiere buscar alternativas para mantener la industria química actual a largo plazo con estos productos fundamentales. En general, la deshidratación intramolecular de n-butanol (BuOH), que produce diferentes isómeros de butenos, es una reacción catalizada por centros ácidos de diferente naturaleza, pero lleva asociada, de forma generalizada, una alta desactivación de los catalizadores.

En este trabajo se ha realizado la funcionalización de un material organometálico (MOF) UiO-66, introduciendo grupos sulfato (S-MOF), habiéndose explorado el efecto que tiene la incorporación de cargas crecientes de grupos funcionales. La reacción de deshidratación de BuOH se ha llevado a cabo en fase gas con flujo continuo, en un reactor de lecho fijo, a 275 °C y presión atmosférica. Se ha evaluado el comportamiento catalítico con el tiempo en reacción tanto de los catalizadores sintetizados como de un catalizador comercial, un ZrO_2 dopado con grupos sulfato (Melcat-XZ0682/01).

Las medidas de difracción de rayos-X (DRX) muestran que se preserva la estructura tridimensional del MOF de partida al incorporar los grupos sulfato. Se ha confirmado la cantidad y evolución de grupos funcionales sulfato mediante análisis termogravímetricos acoplados a espectrometría de masas (TG-MS). En estos experimentos se observa la evolución de especies de azufre asociadas al colapso de la estructura del MOF, así como algunas diferencias que sugieren la formación de diferentes sitios activos en función de la carga incorporada. Los ensayos de acidez, determinados mediante desorción a temperatura programada de NH_3 (TPD-NH_3), demuestran que, tras la correcta activación térmica de los materiales, en aquellos de mayor carga se generan unos centros ácidos de mayor fortaleza que los existentes previamente. Mediante la reacción de isomerización de 3,3-dimetil-1-buteno (33DM1BN), reacción sensible a centros de tipo Brønsted, se observa cómo los catalizadores con mayor carga tienen una actividad catalítica superior, alejándose de la proporcionalidad con respecto a la carga de sulfato incorporada (Tabla 1). Como se muestra en la Figura 1, para los catalizadores S-MOF-64 y S-MOF-96, se produce un incremento de la conversión con el tiempo de reacción (sostenido tras 80 h de reacción), efecto inusual y extraordinario, dada la frecuente tendencia a la desactivación, incluso desde tiempos muy tempranos de reacción, observada con los catalizadores reportados para esta reacción. Por lo tanto, con la correcta funcionalización del material de partida se han generado unos catalizadores con una alta actividad en la reacción de deshidratación de butanol, altamente selectivos (Tabla 1) y que evitan su desactivación a tiempos largos de reacción.

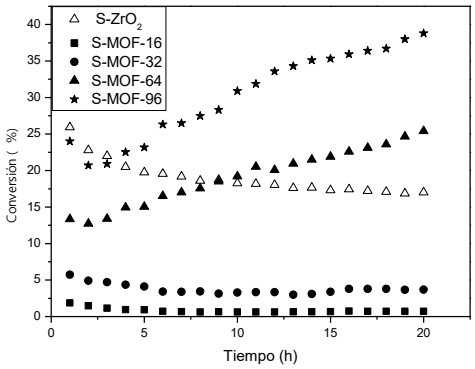


Figura 1- Conversión de butanol frente a tiempo de reacción para los distintos catalizadores sintetizados y para S-ZrO_2. m_{cat}=0.1g, F_{BuOH}=0.04ml/min, F_{He}=100ml/min, T=275ºC.

Tabla 1- Resultados catalíticos en la deshidratación de butanol y en la isomerización de 33DM1BN.

Catalizador	Selectividad(%)[a]			Act.$_{Inicial}$ [b] (mmol/g.h)
	1-buteno	2-cis-buteno	2-trans-buteno	
S-MOF-16	41	21	21	1
S-MOF-32	41	22	22	33
S-MOF-64	38	29	27	134
S-MOF-96	34	31	29	165
S-ZrO_2	36	33	25	161

[a]Selectividad a olefinas C_4 en la deshidratación de butanol tras 5h en reacción. m_{cat}=0.1g, F_{BuOH}=0.04ml/min, F_{He}=100ml/min, T=275ºC. [b]Actividad inicial en la isomerización de 33DM1BN. m_{cat}=0.1g, F_{N2}=30ml/min, $F_{33DM1BN}$=20,6mmol/h, T_{reacc}=150ºC.

CO-058

EFECTO DE LA COMPOSICIÓN Y MORFOLOGÍA EN LAS PROPIEDADES CATALÍTICAS DE ÓXIDOS TIPO MO-V-TE-O PARA LA DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE ETANO

Tema: T4. Transformación de hidrocarburos: petroleoquímica, biomasa y gas natural.

A. De Arriba[1], B. Solsona[2], E. García-González[3], J. M. López Nieto[1*]
1 Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC, Valencia, España
2 Departamento de Ingeniería Química, Universitat de València, Valencia, España
3 Departamento de Química Inorgánica, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España
agdear@itq.upv.es

En los últimos años, la industria petroquímica ha acaparado una gran atención debido a la problemática derivada de la emisión a la atmosfera de grandes cantidades de óxidos de carbono. Dentro de los procesos químicos industriales, la obtención de olefinas ligeras (en especial etileno) presenta un especial interés, ya que actualmente se obtiene por *steam cracking* de nafta o LPG, siendo el proceso que más energía consume debido a su carácter no catalítico. Frente a ello, la deshidrogenación oxidativa (ODH) de parafinas presenta numerosas ventajas desde el punto de vista económico y medioambiental. De entre los catalizadores que se han estudiado para la deshidrogenación oxidativa de etano (ODHE) a etileno, los óxidos mixtos multicomponentes (del tipo MoVTe(Sb)Nb, que presentan la fase cristalina ortorrómbica conocida como M1) son los que presentan mayores expectativas. En este trabajo se presenta, de forma comparativa, la síntesis de materiales sin niobio, así como las implicaciones que suponen la incorporación de diferentes concentraciones de teluro en óxidos MoVTe-M1 en términos morfológicos y de composición superficial, y la influencia de la activación térmica final de los mismos, en la deshidrogenación oxidativa de etano a etileno.

Los materiales, que presentan la fase ortorrómbica M1, han sido sintetizados por el método hidrotermal, en atmósfera inerte, a 175ºC durante 3 días, empleando geles de síntesis con relaciones fijas de molibdeno y vanadio, y variando la concentración de teluro ($Mo_{1.00}V_{0.37}Te_xO_y$, donde x=0.00-0.17). Finalmente, los sólidos se han activado térmicamente a 400/600ºC en N_2. Además, estos catalizadores han sido caracterizados mediante DRX, XPS, isoterma de adsorción de N_2/CO_2, y microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (FE-SEM). Por último, los estudios catalíticos se llevaron a cabo en un reactor tubular de lecho fijo empleando mezclas de C_2H_6/He/O_2 a temperaturas de 350-425ºC.

Los resultados de caracterización de estos óxidos mixtos demuestran que, si bien todos los catalizadores activados a 400ºC presentan la fase ortorrómbica M1 (ICSD 55097), solo los catalizadores a los que se les ha incorporado teluro mantienen dicha estructura cuando son activados a 600ºC. Por otro lado, la creciente incorporación de teluro, unido a la temperatura de la activación de los catalizadores, tiene efectos importantes en la composición superficial (XPS) de los mismos. Así, los resultados de XPS muestran que, la relación V^{5+}/V^{4+} aumenta con la incorporación de teluro en los catalizadores calcinados a 400ºC, pero disminuye con la concentración de teluro en los mismos materiales tratados a 600ºC (Tabla 1). Este hecho tiene implicaciones directas en el carácter oxidante del catalizador y, por ende, en sus propiedades catalíticas (Fig.1).

Tabla 1. Relación Te/Mo en los sólidos (EDX) y V^{5+}/V^{4+} (XPS).

	Te/Mo (EDX)		V^{5+}/V^{4+} (XPS)	
	400ºC	600ºC	400ºC	600ºC
MoV	0	0	0.36	1.91
$MoVTe_{0.01}$	0.02	0.02	0.56	3.93
$MoVTe_{0.05}$	0.06	0.05	0.69	1.08
$MoVTe_{0.10}$	0.07	0.06	0.90	0.62
$MoVTe_{0.17}$	0.11	0.08	1.29	0.59

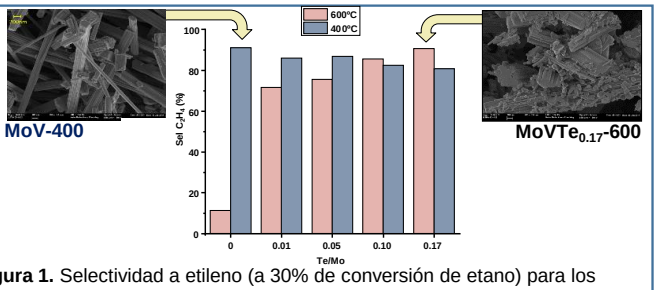


Figura 1. Selectividad a etileno (a 30% de conversión de etano) para los catalizadoresM1-$MoVTe_x$ activados a 400 y 600ºC, y FESEM de MoV-400 (izq.) y $MoVTe_{0.17}$-600 (der.).

Por otro lado, se observan también cambios en la morfología de los catalizadores. Así, tanto la incorporación de teluro en la fase M1 como la temperatura de activación final modifican la morfología y las propiedades catalíticas de los catalizadores (Fig. 1): i) la morfología del material cambia con la incorporación de teluro, pasando de catalizadores con forma de aguja en el caso del material sin teluro, a cilindros de mucho menor tamaño en el catalizador con relación Mo/Te=0.17; y ii) mientras que la selectividad a etileno es máxima en el catalizador sin teluro en los materiales tratados térmicamente a 400ºC, se observa un efecto contrario en los catalizadores tratados a 600ºC. Y, es en estos últimos, en especial para el catalizador con mayor concentración de teluro, en el que se observa la máxima selectividad a etileno (90% de selectividad a 30% de conversión).

CO-059

ZEOLITAS NANOCRISTALINAS COMO CATALIZADORES PARA LA OLIGOMERIZACIÓN DE OLEFINAS LIGERAS

Tema: T4. Transformación de hidrocarburos: petroleoquímica, biomasa y gas natural.

M.R. Díaz-Rey[1], V. J. Margarit[1], R. Martínez-Franco[1], M. Moliner[1], M. T. Navarro[1], C. Martínez[1], A. Corma[1]

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

madiare@itq.upv.es

La oligomerización catalítica de olefinas ligeras (C_2-C_6) es un proceso importante desde el punto de vista industrial ya que permite la producción de productos químicos de mayor valor añadido, siendo especialmente interesante para la producción de combustibles líquidos. Además, el interés de esta ruta alternativa para la producción de combustibles radica en su versatilidad, pues permite aprovechar corrientes de bajo valor añadido en refinería o emplear olefinas obtenidas a partir de fuentes renovables. En cuanto a los catalizadores descritos para esta reacción, las zeolitas han demostrado ser eficaces para la oligomerización de olefinas, pero presentan problemas difusionales que afectan tanto a la actividad como a su estabilidad frente a la desactivación.

Es por ello que en el presente trabajo se ha estudiado la síntesis de zeolita de poro medio ferrierita (FER) y la zeolita de poro grande beta (BEA) en su forma nanocristalina, con un tamaño de cristal (~10-20 nm) inferior al de las respectivas zeolitas comerciales, como estrategia para mejorar la actividad catalítica. Las nanoferrieritas (N-FER) se han obtenido mediante la incorporación de un surfactante al gel de síntesis modificando tanto la temperatura de síntesis (120-150ºC) como la relación Si/Al; obteniéndose nanoferrieritas con una gran proporción de cristales de 10 nm en las tres direcciones espaciales y con un área externa de hasta 250 m^2/g. Las zeolitas Beta nanocristalinas (10-20 nm) se han sintetizado en condiciones hidrotermales con una relación Si/Al de 15 y de 30 en medio alcalino (OH) o bien en medio fluoruro (F) empleando como agente director de estructura (ADE) un compuesto orgánico dicatiónico alquilado. Mediante dichos procedimientos se obtienen una serie de nano-zeolitas con estructura FER y BETA con unas propiedades físico-químicas óptimas para su empleo como catalizadores en la reacción de oligomerización de penteno. En la tabla 1 se muestran las propiedades físico-químicas de los mejores catalizadores de cada serie (N-FER(15)-120 y Beta-15-OH) y de sus respectivos materiales de referencia (R-FER y CP811).

Estas nanozeolitas se han evaluado como catalizadores en el proceso de oligomerización en fase líquida de 1-penteno, a 200ºC, 40 bar y a distintas velocidades espaciales. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que la reducción del tamaño de cristal conlleva a que estos catalizadores sean más activos en el proceso de oligomerización de penteno, más selectivos a oligómeros pertenecientes a la fracción diésel, y más estables frente a la desactivación.

Tabla 1-Propiedades fisicoquímicos y Acidez Brønsted // FT-IR piridina

Catalizador	Si/Al_{ICP}	A_{BET} (m_2/g)	S_{ext} (m_2/g)	V_{micro} (cm_3/g)	Ácidez Brønsted (a.u.x10_3)	B_{350}/B_{150}
R-FER	8.9	319	17	0.15	254	0.73
N-FER(15)-120	10.5	447	262	0.09	119	0.55
CP811	11	580	203	0.18	85	0.38
Beta-15-OH	15	757	490	0.15	94	0.64

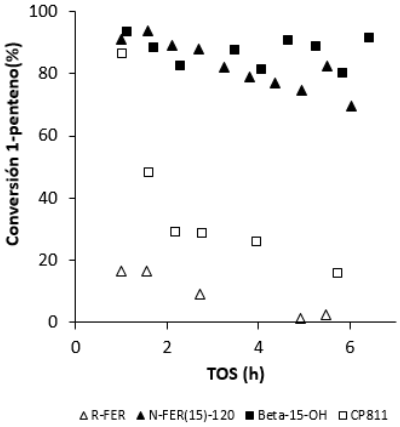


Figura 1- Conversión 1-Penteno vs. (h) y en la reacción de oligomerización de 1-penteno a WHSV=25 h_{-1}, T=200°C, P = 4.0 MPa, 60% mol de olefina en el alimento

Comunicaciones Orales 14. Catálisis y energía II
Miércoles 20/10/2021 Hora: 11:30h – 13:30h (Salón de Actos)

CO-060
NH3-CRACKING IN A CATALYTIC MEMBRANE REACTOR. THE ONE STEP SOLUTION.

Tema: T7. Catálisis y energía.

J. L. Cerrillo[1], N. Morlanés[1], A. Ramírez[1], S. P. Katikaneni[2], S. N. Paglieri[2], K. Lee[2], A. Harale[2], B. Solami[2], A. Jamal[2], S. M. Sarathy[3] and J. Gascon[1]
[1] KAUST Catalysis Center (KCC), King Abdullah University of Science and Technology (KAUST), Thuwal 23955-6900, Saudi Arabia
[2] Carbon Management R&D Division, Research and Development Center, Saudi Aramco, Dhahran, Saudi Arabia 31311
[3] Clean Combustion Research Center, King Abdullah University of Science and Technology (KAUST), Thuwal 23955-6900, Saudi Arabia
Jose.cerrilloolmo@kaust.edu.sa

The shifting of our currently fossil fuel-based energy system towards alternative and sustainable energy solutions drives us to hydrogen as the best option for the decarbonization of the energy sector. However, this carbon-free fuel presents some technical concerns related to the costly and energy-intensive storage and transportation, besides the safety issues related to its high flammability. One of the most promising alternatives is the chemical storage of hydrogen. In this scenario, ammonia is one of the best options as hydrogen carrier and energy vector due to its high hydrogen content and its already established storage and transportation infrastructure. To produce H_2 from NH_3, the catalytic cracking reaction producing H_2 and N_2 is essential, followed by a post-purification of the hydrogen stream, since extremely pure H_2 is required for the energetic H_2-technologies such as the proton exchange membrane fuel cells (PEM). In this work, we investigate a packed-bed catalytic membrane reactor (PBCMR) as a combined technology to perform the catalytic NH_3 cracking and the purification of the H_2 stream in one single step. The most critical metrics, ammonia conversion, hydrogen recovery, and purity of the permeate, has been evaluated, along with the influence of the main operational conditions and the stability of this one-step technology.

The PBCMR is based on our previously developed Co-based catalyst and a commercially available H_2-selective membrane. The H_2-selective membrane consists of a thin Pd-Au alloy layer supported on the external surface of a porous ceramic tube (thickness is 8 mm) inside a stainless-steel module that creates two chambers (retentate and permeate, Figure 1-left). The cobalt-cerium catalyst contains 0.5% wt. barium as promoter and Co/Ce molar ratio of 80/20. The catalyst (10 g) is located in the retentate chamber mixed with 20 g of SiC. Two online micro-GC systems equipped with thermal conductivity detectors are used to determine the composition of the two streams.

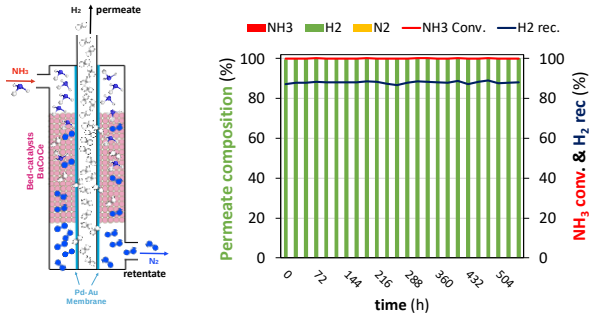


Figure 3: *Scheme of the combined reaction system and main results of stability test (NH_3 conversion, H_2 recovery and composition of the permeate after reaction) at 485 °C, $P_{retentate}$ 4 bar, $P_{permeate}$ 1 bar, and 170 N mL min^{-1}.*

The results reveal the efficiency of this combined technology in both prisms, catalysis and purification. Using 485 °C, 4 bar in the retentate, 1 bar in the permeate, and 300 N mL min^{-1}, the NH_3 conversion is higher than 96%. Moreover, the H_2 recovery is greater than 90% and the composition of the permeate flow is 99.9% H_2. Subsequently, diverse operando conditions such as T, P and space velocity were modified to find the optimal conditions. The increase of T and/or P in the permeate improve both NH_3-conversion and H_2-recovery. However, these values are predictable decreased when WHSV is increased. The effect of pressure was broadly explored, revealing that certain $P_{retentate}/P_{permeate}$ ratio is necessary to achieve desired NH_3 conversion and H_2 recovery. These outcomes open the possibility not only of producing high purity hydrogen, but also to produce it at certain pressure (up to 5 bar) resulting in energetic and economical savings related to the subsequent hydrogen pressurization required for most of the H_2 applications. Lastly, a 550 h stability test was carried out using the best operation conditions. There, a constant performance of the PBCMR without any detriment was observed (Figure 1 -right).

Herein, it has been demonstrated that our combined reaction system (PBCMR) is a promising technology for obtaining high purity H_2 from ammonia in one single step. Additionally, the simplicity of the combined equipment permits its scalability, and finally, helps to consider ammonia as the most promising hydrogen carrier with an available H_2-producing technology, even at certain pressure.

Acknowledgment
Authors acknowledge Saudi Aramco for the financial support and KAUST for the provided facilities.

CO-061

CATALIZADORES DE RU SOPORTADO SOBRE ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO PARA LA PRODUCCIÓN DE H_2 A PARTIR DE AMONIACO

Tema: T7. Catálisis y energía.

M. Pinzón-García, P. Sánchez, A. de Lucas-Consuegra, A.R. de la Osa, A. Romero.
Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas, Universidad de Castilla-La Mancha, Ciudad Real, 13005, España
e-mail: marina.pgarcia@uclm.es

En la inminente descarbonización del sector energético, el empleo del hidrógeno como vector está recibiendo un gran interés, ya que, presenta una elevada densidad de energía (119,7 $MJ \cdot kg^{-1}$). Sin embargo, su baja densidad volumétrica (8,96 $GJ \cdot m^{-3}$) dificulta su almacenamiento, que involucra altas presiones (H_2 comprimido a 700 bar y 20 ºC) o bajas temperaturas (H_2 líquido a 1 bar y -253 ºC). Para solventar estos problemas, resulta de gran interés emplear moléculas sencillas que puedan actuar como vectores energéticos de hidrógeno, entre las que cabe destacar el amoniaco, cuyas ventajas quedan resumidas en la **Figura 1**. Su descomposición para producir H_2 no genera gases de carbono, si bien, se requieren catalizadores que mejoren la cinética de la reacción a bajas temperaturas y obtener una alta actividad catalítica.

En este trabajo se muestran los resultados de caracterización y actividad catalítica en la reacción de descomposición de NH_3, de catalizadores de Ru soportado sobre óxido de grafeno reducido y dopado con nitrógeno (C-NrGO) con elevada área superficial. Se han estudiado tanto la influencia de la cantidad metal activo (Ru) como la cantidad de dopante de nitrógeno (2-cloroetilamina), obteniendo catalizadores denominados *y*Ru/*x*C-NrGO, donde *y* = 1, 2,5 y 5 % en peso de Ru y *x* representa los gramos de la amina usada, 10, 20 y 40 g. El soporte se preparó mediante una mezcla de óxido de grafito ($40 g \cdot L^{-1}$) con el dopante que se sometió a sonicación 4 h y se transfirió a un reactor autoclave de Teflón (180 ºC durante 12 h), se filtró a vacío y se calcinó a 500 ºC (3h) y 200 ºC (2h) en nitrógeno. Finalmente, se centrifugó, lavó varias veces hasta pH neutro y se secó por liofilización. La incorporación de la fase activa metálica se realizó mediante un método hidrotérmico modificado, sobre el soporte reducido y dopado. Para ello, se añadió la cantidad deseada de $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ sobre $2 g \cdot L^{-1}$ C-NrGO, se sometió a sonicación durante 1 h, y se redujo con hidracina en una proporción 1:1 en peso. La mezcla se transfirió a un reactor autoclave (180 ºC durante 12 h), se centrifugó, lavó varias veces hasta pH neutro y se secó por liofilización.

Se comprueba que, en ausencia de fase metálica no existe actividad catalítica significativa (**Tabla 1**), más allá de la descomposición térmica del amoniaco que comienza a partir de 400 ºC. Los resultados derivados de la actividad catalítica junto con los análisis de caracterización permitieron observar que, al aumentar la carga de Ru, se mejoró la conversión de amoniaco hasta un valor del 2,5% Ru por lo que se seleccionó está cantidad de metal como la más adecuada (**Tabla 1**). Finalmente, con una carga de Ru de un 2,5% en peso, se varió la cantidad de 2-cloroetilamina utilizada durante la síntesis. Se observó que la conversión de NH_3 aumentaba cuando se disminuía la cantidad 2-cloroetilamina, mostrando el material sintetizado con 10 g de 2-cloroetilamina una estructura tridimensional con la mayor área específica y mayor grado de grafitización. Esto se traduce en una alta conductividad que promueve la desorción de nitrógeno, lo que permitió obtener un 98.5% de conversión de NH_3 a 400 ºC. Además, este material resultó ser estable durante 24 horas de reacción, lo que confirmó que a partir de óxido de grafeno dopado con N y reducido pueden obtenerse catalizadores de Ru con baja carga de metal, altamente activos en la descomposición de amoniaco para producir H_2 a bajas temperaturas.

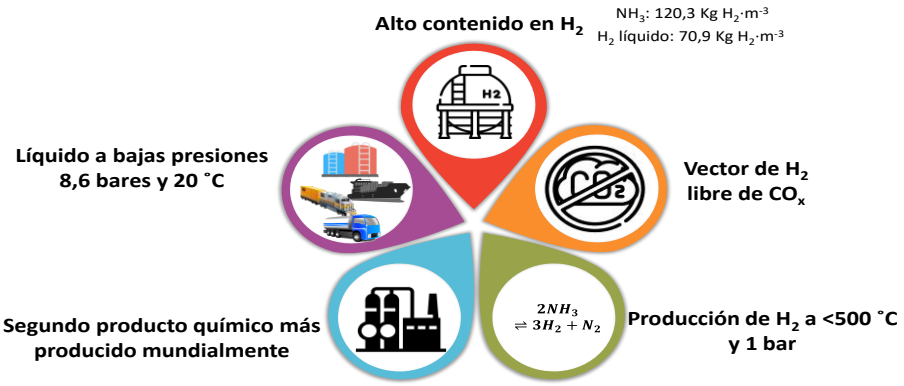


Figura 1-Ventajas del NH_3 como vector energético de H_2.

Catalizador	Conversión NH_3
20C-NrGO	2,5
2,5Ru/20C-NrGO	91,2
1Ru/20C-NrGO	52,2
5Ru/20C-NrGO	95,3
2,5Ru/10C-NrGO	98,2
2,5Ru/30C-NrGO	90,4

Tabla 1-Actividad catalítica de los catalizadores a 400 ºC. (5v/v%NH_3-Ar, GHSV=150000mL·g^{-1}·h^{-1})

Proyecto financiado por la JCCM y la UE a través de los Fondos Feder (SPBLY/17/180501/000281).

CO-062

SÍNTESIS DE METILAL A PARTIR DE METANOL: INFLUENCIA DEL PRECURSOR DE FORMALDEHÍDO Y LA PRESENCIA DE AGUA SOBRE EL MECANISMO Y LA CINÉTICA

Tema: T7. Catálisis y energía.

R. Peláez[1,2], P. Marín[1], S. Ordóñez[1*]
(1) Grupo de investigación de Catálisis, Reactores y Control (CRC), Dpto. de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, Facultad de Química, Universidad de Oviedo, Oviedo, España. (2) Instituto de Tecnología Química (ITQ), Universidad Politécnica de Valencia – Consejo Superior de Investigaciones Científicas (UPV-CSIC), Valencia, España.
email:* ***sordonez@uniovi.es*

Introducción

El interés en la producción de metilal ha aumentado de manera significativa en los últimos años, ya no solo por su amplio rango de aplicaciones en la industria química (disolvente y materia prima en numerosos procesos), sino por su papel clave para el mercado energético del futuro. Estudios recientes han demostrado que la utilización de compuestos oxigenados como aditivos para el combustible diésel mejora la eficiencia de la combustión, con una importante reducción de las emisiones de partículas. El metilal puede ser utilizado directamente como aditivo, o como precursor de otros compuestos oxigenados superiores (poli(oximetilen) dimetil éteres). Presenta además interés para la descarbonización de la economía, ya que puede obtenerse a partir de biomasa, con gas de síntesis como materia de partida y metanol como intermedio.

La síntesis tradicional de metilal se basa en la reacción de acetalización de metanol y formaldehído con catalizadores ácidos, y en presencia de agua del proceso de producción de formaldehído. Esto constituye una limitación, ya que el agua afecta negativamente a los catalizadores. En este estudio se evalúa la utilización de fuentes de formaldehído libres de agua, como trioxano o paraformaldehído, y se desarrolla y valida en cada caso el modelo mecanístico, incluyendo el efecto del agua. Basado en ello, se ajusta el modelo cinético de la reacción, factor clave para el escalado del proceso a nivel industrial.

Experimental

Los experimentos se llevaron a cabo en dos tipos de reactores: un reactor discontinuo de tanque agitado y un reactor continuo de lecho fijo, operando ambos de manera isotérmica, a 8.5 bar. La alimentación consistió en diferentes mezclas líquidas de trioxano/paraformaldehído y metanol, incluyendo agua cuando procede, y se utilizó la resina iónica Amberlyst-15 como catalizador ácido. Las muestras líquidas obtenidas durante la reacción fueron analizadas mediante un GC-FID.

Resultados y discusión

Los resultados experimentales con la resina Amberlyst15 como catalizador revelan una alta actividad y selectividad a metilal (>93%), sin desactivación significativa para al menos 30 h de reacción. Los ensayos cinéticos (Figura 1a) demuestran que la conversión de trioxano aumenta con la temperatura (80–120°C) y el tiempo espacial (2.7–6.2 kg h/m^3), mientras que la selectividad a metilal permanece independiente de la conversión de trioxano. Se ha alcanzado una conversión de trioxano del 65%, con selectividad a metilal del 99%, cuando la reacción se lleva a cabo a 120ºC y 6 kg h/m^3.

El efecto negativo del agua ha sido demostrado experimentalmente mediante la introducción de agua en la mezcla de reactivos. La Figura 1b muestra el descenso experimentado en la conversión con la presencia de agua, y la naturaleza reversible de este efecto, el cual se puede atribuir a la adsorción competitiva de agua en los centros activos del catalizador.

Mediante el análisis del mecanismo de reacción se identificaron dos posibles modelos cinéticos, siendo aquel que propone la descomposición de trioxano a formaldehído como etapa limitante el que mejor representa los datos experimentales obtenidos. El modelo cinético propuesto para la formación de metilal es: $r = kC_{triox}/(1 + K_{H2O}C_{H2O})^3$, con una energía de activación evaluada según la ecuación de Arrhenius de 73.1 kJ/mol, y una constante de adsorción de agua, independiente de la temperatura en el rango estudiado, de $1.27 \cdot 10^{-4}$ m^3/mol. Experimentos adicionales, reemplazando el trioxano con

paraformaldehído despolimerizado, muestran una velocidad de reacción dos órdenes de magnitud más alta para las mismas condiciones, confirmando la conclusión anterior. La energía de activación para el modelo en este caso es 90.5 kJ/mol.

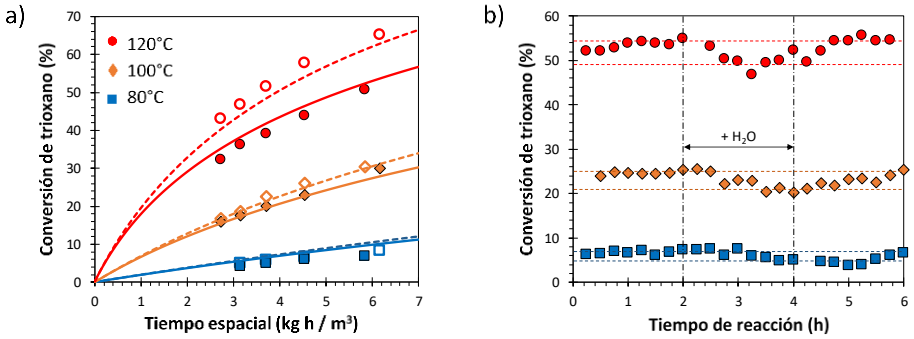


Figura 1- a) Influencia de la temperatura y el tiempo espacial sobre la conversión de trioxano (símbolos: experimental, líneas: ajuste del modelo - Concentración de trioxano inicial: 12wt% símbolos vacíos, 22wt% llenos). b) Efecto del agua sobre la actividad del catalizador en función de la temperatura (Alimentación: 2.5wt% agua y 22wt% trioxano, 5.7 kg h / m³).

CO-063

CO2 METHANATION ON A NI-MN BASED CATALYST: IMPROVING PERFORMANCE BY DISTRIBUTED FEEDING IN A FIXED BED REACTOR

Tema: T7. Catálisis y energía.

P. Aragüés-Aldea, A. Sanz-Martínez, P. Durán, E. Francés, J.A. Peña, J. Herguido
Catalysis, Molecular Separations and Reactor Engineering Group (CREG) - Aragon Institute of Engineering Research (I3A),
Universidad Zaragoza, 50018 Zaragoza (Spain).
jhergui@unizar.es

The influence of side distributed feeding on the CO_2 methanation process (i.e., Sabatier reaction) has been investigated using a Ni-Mn based catalyst. The purpose is to experimentally analyze the effect of different reactor feeding configurations with the aim of maximizing selectivities towards CH_4 (i.e., minimize selectivities to CO), as well as trying to avoid thermal gradients generated along the reactor by the high exothermicity of the methanation process.

Catalyst was nominally prepared as 5 $\%^{wt}$ Ni-MnO_x by co-precipitation of both Ni and Mn nitrates using urea. The experiments were carried out in a fixed bed vertical reactor made of quartz (1.3 cm i.d.) with different side feeding points along the 12 cm high bed (0.25 g of catalyst and 10.25 g of inert Al_2O_3) and an upper main feed [Figure 1].

Results

As expected, in general terms the catalyst was highly prone towards CO production, thus making more sensitive the study of the effect of reactor configuration on the methanation selectivity. Preserving the same global W/F_{CO2} ratio, the side distribution of CO_2 ('*poly-CO_2*') allowed to clearly increase the activity of the process (e.g., at 375ºC the conversion was around 35% higher than for co-feeding: x_{CO2} = 0.12 vs. x_{CO2} = 0.09) [Figure 2]. Furthermore, substantially lower selectivity towards non-desired CO was obtained at any conversion level (e.g., S_{CO} = 0.45 vs. S_{CO} = 0.70, when x_{CO2} = 0.10).

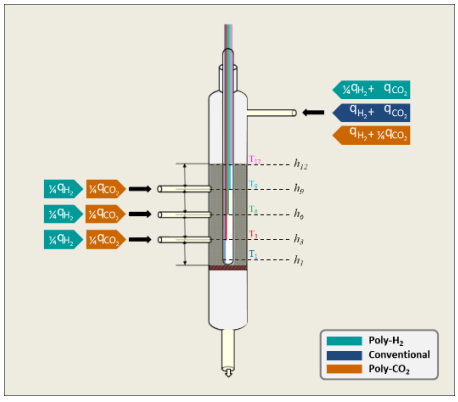


Figure 1- Reactor sketch showing thermocouples arrangement and feed streams distribution for '*conventional*', '*poly-H_2*', and '*poly-CO_2*' configurations

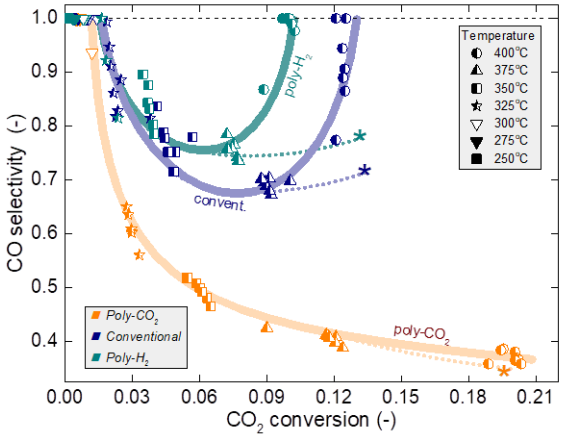


Figure 2- Selectivity to CO vs. CO_2 conversion as a function of the reactor feeding configuration and temperature setpoint.

All these effects on selectivity are consistent with a series-parallel reaction scheme in which H_2 acts as an attacking reagent on CO_2. So, the route consisting of both rWGS (reverse Water Gas Shift) and subsequent rMSR (reverse Methane Steam Reforming) consecutive hydrogenation reactions, apparently dominates this specific Ni-Mn catalytic process.

In addition, a more homogeneous temperature profile could be achieved in the bed, without increasing the severity of hot-spots in it, by adopting a '*poly-CO_2*' configuration. On the

contrary, the side distribution of H_2 always led to similar or worse results than for the conventional co-feeding configuration.

Acknowledgements – Spanish ministries MINECO (project CTQ2016-77277-R) and MICINN (project PID2019-104866RB-I00), and Gobierno de Aragón (through European Social Fund – FEDER) are gratefully acknowledged for the financial support.

CO-078

ACTIVACIÓN DE UN CATALIZADOR IN_2O_3-ZRO_2 PARA LA SÍNTESIS DIRECTA DE OLEFINAS

Tema: T7. Catálisis y energía.

A. Portillo, A. Ateka, O. Parra, J. Ereña, A.T. Aguayo, J. Bilbao
University of Basque Country (UPV/EHU), P.O. Box 644, 48080 Bilbao, Spain. ander.portillo@ehu.eus

Tradicionalmente, la síntesis de metanol (MeOH), tanto desde gas de síntesis como desde CO_2 se ha realizado con catalizadores en base de Cu. Sin embargo, debido a la sinterización que estos sufren a partir de 300 ºC y al auge de los estudios para la conversión directa de CO_2 a combustibles líquidos (olefinas, aromáticos…) que requieren temperaturas mayores, se han estudiado diferentes alternativas para dicho propósito. Entre ellos, el óxido de indio ha mostrado gran capacidad de hidrogenar el CO_2 a MeOH sin verse tan afectado por la rWGS como otros metales, y la incorporación del Zr a su estructura ha sido probada como beneficiosa. No obstante, hay mucha discordancia en cuanto a determinar cuál es la fase activa del catalizador (In_2O_3 o In^0), y por tanto, sobre el pretratamiento a realizar para mejorar su actividad, siendo tres las principales alternativas: reducción, tratamiento con gas inerte o uso directo del óxido. Por ello, en este trabajo se pretende ahondar en el efecto del pretratamiento de un catalizador de In_2O_3-ZrO_2, estudiando su incidencia en la estructura del catalizador y en su comportamiento cinético posterior.

El catalizador se ha sintetizado mediante coprecipitación de los nitratos correspondientes (1 M de metal, con un ratio molar de In/Zr de 2/1) sobre carbonato amónico a 70 ºC y pH = 7. Posteriormente se ha calcinado a 500 ºC. Los catalizadores, frescos y desactivados, han sido caracterizados por adsorción-desorción de N_2, difracción y fluorescencia de rayos X (XRD y XRF), reducción a temperatura programada con H_2 y CO (TPR-H_2, TPR-CO), desorción de CO_2 a temperatura programada (TPD-CO_2) y espectrometría fotoelectrónica X (XPS).

Las reacciones se han llevado a cabo en un reactor de lecho fijo isotermo (Microactivity Reference PID Eng. Tech.) conectado en línea a un micro cromatógrafo de gases (Varian CP4900). Las condiciones de reacción han sido las siguientes: temperatura, 400 ºC; presión, 30 bar, $H_2/(CO+CO_2)$ = 3; $CO_2/(CO+CO_2)$ = 0-1.

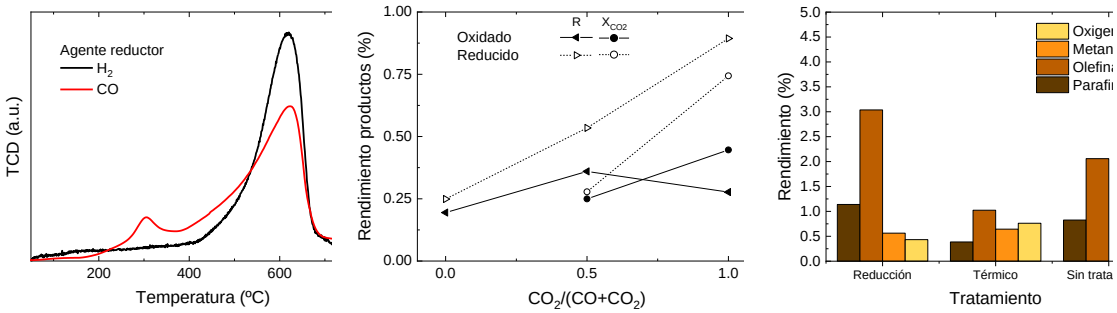


Figura 1. a) TPR-CO y TPR-H_2 del catalizador In_2O_3-ZrO_2. b) rendimiento de olefinas y oxigenados y conversión de CO_2; condiciones de operación: 400 ºC, 30 bar, W/F = 3.33 $g_{cat}hmol_c^{-1}$, H_2/CO_X = 3. c) Rendimientos para diferentes tratamientos para catalizador bifuncional In2O3-ZrO2+SAPO-34, condiciones de operación: 400 ºC, 30 bar, W/F = 5 $g_{cat}hmol_c^{-1}$, In_2O_3-ZrO_2/SAPO-34 = 2/1, H_2/CO = 3.

En la Figura 1a, se observa que el CO tiene una mayor capacidad reductora que el H_2, siendo el primero de ellos capaz de reducir el catalizador en condiciones de reacción (400 ºC) mientras que el H_2 lo reduce parcialmente, en torno a un 4% según análisis XPS. De hecho, debido a la capacidad oxidante del CO_2 presente en la alimentación, el estado de oxidación del metal varía en función de la composición de alimentación. Así, para alimentaciones de gas de síntesis (H_2+CO), es decir, sin CO_2, el catalizador termina complemente reducido tras la reacción; mientras que en ausencia de CO (alimentación de H_2+CO_2), el catalizador se encuentra en forma de óxido al finalizar la reacción, incluso habiéndose sometido a un tratamiento de reducción previo a la reacción. Sin embargo, como se muestra en la Figura 1b, la reducción parcial del catalizador conlleva una mayor

conversión tanto a productos de interés (MeOH, DME y olefinas) como a una mayor valorización de CO_2. A pesar de que el ratio oxido/metal se ve fuertemente condicionado por la alimentación empleada, se ha observado que la reducción parcial y completa dan resultados similares, en todos los casos superiores al catalizador oxidado o tratado térmicamente con un gas inerte (Figura 1b y Figura 1c).

Agradecimientos
Este trabajo ha sido llevado a cabo gracias al apoyo del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades del Gobierno de España (PID2019-108448RB-I00); Gobierno Vasco (Proyecto IT1218-19); ERDF y Comisión Europea (HORIZON H2020-MSCA-RISE-2018, contrato 823745). A. Portillo agradece a MICINN su ayuda BES-2017-081135.

CO-065

EFFECT OF REDUCTION TEMPERATURE ON THE REGENERATION CAPACITY OF A $NIAL_2O_4$ DERIVED CATALYST USED IN THE ETHANOL STEAM REFORMING

Tema: T7. Catálisis y energía.

J. Valecillos, S. Iglesias Vázquez, A. Remiro, J. Bilbao, A.G. Gayubo
Departamento de Ingeniería Química, Universidad del País Vasco UPV/EHU, P.O. Box 644, Bilbao, 48080 España.
jose.valecillos@ehu.eus

Introduction. The regeneration capacity of catalysts is a key feature for the feasibility of different processes, such as the sustainable production of H_2 through the ethanol steam reforming (ESR) process. The catalyst consisting on well-dispersed Ni crystals supported on Al_2O_3 obtained by completely reducing a $NiAl_2O_4$ spinel structure leads to an advantageous coproduction of H_2 and carbon nanotubes (CNT) when used in the ESR. This catalyst can be completely regenerated when used in the SR of bio-oil (by coke combustion with simultaneous calcination at 850 ºC to completely regenerate the spinel structure). Nevertheless, its regeneration is not efficient when used in the ESR reaction, probably due to the Ni loss during the CNT combustion and consequent failure to regenerate the $NiAl_2O_4$ structure. Thus, we herein report strategies to improve the regeneration capacity of this catalyst in the ESR by modifying the reduction temperature of the $NiAl_2O_4$ structure.

Experimental. The $NiAl_2O_4$ structure was synthetized by the stoichiometric coprecipitation method, and the catalysts were obtained upon reduction at 700, 750 or 850 ºC. The catalysts were tested for the ESR reaction in a fluidized bed reactor for reaction-regeneration cycles at 600 ºC, steam/ethanol (S/E) molar ratio of 3 and space time of 0.05 or 0.15 h. The fresh and used catalysts were characterized by X-ray diffraction and temperature-programmed oxidation.

Results. The spinel reduction at 850 ºC leads to the complete reduction of Ni species generating a Ni/Al_2O_3 catalyst with high activity at low space time (0.05 h), whereas the reduction at 700 or 750 ºC leads to a partial reduction of Ni species generating a Ni/Al_2O_3-$NiAl_2O_4$ catalyst with low activity (the space time is increased up to 0.15 h in order to reach a similar catalytic performance). Figure 1 compares the evolution with time on stream of the ethanol conversion and main product yield for reaction-regeneration cycles for catalysts obtained upon reduction at 850 and 750 ºC. In the initial reaction cycle, the reduction at 850 ºC prompts higher and more stable conversion levels and higher ethylene and carbon yields due to the higher content of Ni and Al_2O_3 in the resulting catalyst, keeping a similar H_2 yield level at both reduction temperatures. However, after the first regeneration, the catalyst obtained upon reduction at 850 ºC does not recover the activity for the H_2 formation, whereas that obtained upon reduction at 750 ºC noticeably recovers the H_2 formation activity. Additionally, the ethanol dehydration yielding ethylene is noticeably improved in the successive reaction cycles, particularly for the catalyst obtained upon reduction at 850 ºC, increasing the ethanol conversion levels. These results reveal that the catalyst obtained upon reduction at 750 ºC can be completely regenerated because the resulting catalyst support is a mixture of Al_2O_3 and $NiAl_2O_4$, decreasing the acidity and therefore suppressing the ethylene formation and conversion into carbon.

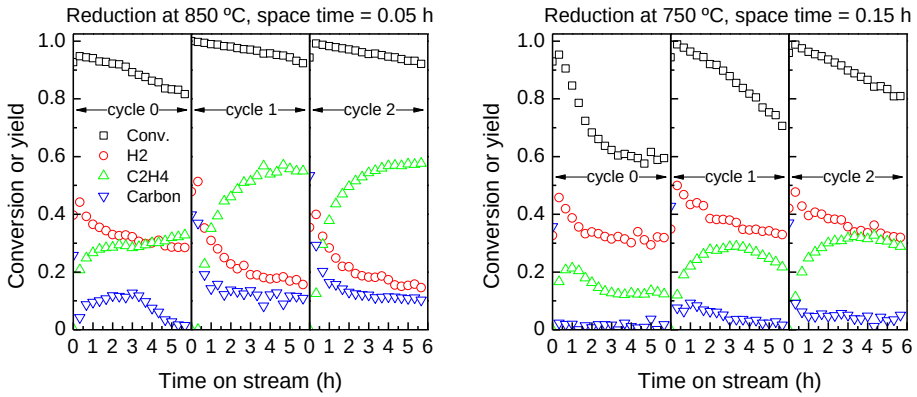


Figure 1-Performance of $NiAl_2O_4$ derived catalysts obtained through reduction at 850 ºC (left) and 750 ºC (right) in the ESR.

Acknowledgement. Thanks to the financial support of the Department of Education, Universities and Investigation of the Basque Government (IT1218-19), the European Commission (HORIZON H2020-MSCA RISE 2018, contract 823745), and the Ministry of Science, Innovation and Universities of the Spanish Government cofinanced with European Regional Development Funds (AEI/FEDER, UE) (Project RTI2018-100771–B-I00, and PhD grant number PRE-2019-090943 for S. Iglesias Vázquez).

Comunicaciones Orales 15. Catálisis y energía III / Adsorción y separación
Miércoles 20/10/2021 Hora: 16:00h – 18:00h (Paraninfo)

CO-066
FORMIC ACID DECOMPOSITION ON PT CATALYSTS

Tema: T7. Catálisis y energía.

U. De La Torre-Larrañaga[1], S. Kwon[2], E. Iglesia[1]
[1]*Department of Chemical and Biomolecular Engineering, University of California, Berkeley, California 94720, United States*
[2]*Department of Chemical and Biological Engineering, Colorado School of Mines, Golden, Colorado 80401, United States*
unaidelatorre@berkeley.edu

Formic acid (HCOOH) dehydrogenation has emerged as a potential route to produce H_2 on-demand for fuel cell applications, because of the essential absence of CO co-products and its potential provenance from biogenic sources. Supported Pt catalysts are among the most active materials for this reaction. Yet, the ratio of formation rates of CO_2/H_2 (dehydrogenation) and CO/H_2O (dehydration), the nature of the abundant intermediates, and the details of the elementary steps involved remain the subject of active debate. This study combines kinetic, isotopic, spectroscopic, and theoretical methods to address such matters. In doing so, these methods provide evidence for the ubiquitous presence of bound CO (CO*) at high coverages during HCOOH reactions on dispersed Pt nanoparticles and bulk Pt powders at all relevant conditions; such CO coverages reflect the formation of trace amounts of CO through self-decomposition during introduction and/or via minority reaction events at Pt surfaces. Consequently, the relevant mechanism of HCOOH decomposition at envisioned conditions of practice (on surfaces with dense CO* adlayers) differs from those on the bare Pt model surfaces that have provided most of the experimental and theoretical evidence for the currently accepted carboxylate-mediated pathways.

HCOOH dehydrogenation turnover rates (per surface Pt atom from H_2 chemisorption measurements) were measured on unsupported Pt powders and SiO_2-supported Pt nanoparticles (1% wt. Pt/SiO_2) (0.1-4 kPa HCOOH, 333-413 K) with the intentional addition of CO to the inlet stream (0.1-5 kPa CO). Rates were also measured with DCOOD and DCOOH isotopologues (0.1-4 kPa; 0.25 kPa CO, 413 K) to confirm mechanistic proposals from kinetic isotopic effects (KIE). Infrared spectra were measured during catalysis (0.1-3 kPa HCOOH; 0.1-5 kPa CO; 413 K) on Pt/SiO_2 to identify surface-bound intermediates with vibrational modes. Density functional theory (DFT) calculations were performed using RPBE-D3 methods that account for Van der Waals forces (VASP software). Pt(111) model surfaces (4x4 supercells) with 0-1-16 CO molecules were used to calculate the energies of plausible intermediates and transition states.

Measured rates on Pt/SiO_2 increased monotonically with increasing HCOOH pressure before reaching asymptotic rates above 1-2 kPa (Figure 1a, 333-363 K). Deviations from linear trends shifted to higher HCOOH pressures at higher temperatures, consistent with lower equilibrium coverages of HCOOH-derived species at higher temperatures. The relative rates of DCOOH and HCOOD dehydrogenation (Figure 1b) indicate that both D-C and O-D bonds are involved in the kinetically-relevant step, being the C-H bond more relevant than the O-H bond. The presence of CO in the inlet stream (Figure 1c) led to a monotonic decrease in turnover (0.1-0.5 kPa CO), but didn't cause detectable changes in the intensity or frequency of the infrared bands for CO* (2080 cm^{-1}; Figure 1c); such inhibition effects are evident in spite of unchanged CO* coverages and of the absence of detectable HCOOH-derived species at all CO and HCOOH pressures. The absence of any HCOOH-derive intermediates and the saturation of CO band regardless the HCOOH or CO pressures during in situ IR experiments suggests that reactions take place on dense adlayers of bound CO* at all conditions using either minor spaces amongst the adlayer that become more restrictive as the CO* adlayer densifies or the CO* itself.

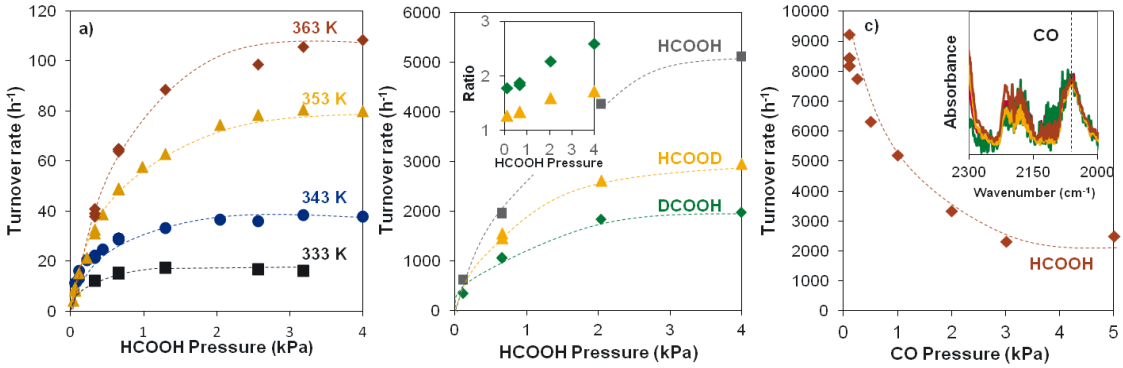


Figure 1 HCOOH dehydrogenation turnover rates measured on Pt black in presence of CO a) as a function of HCOOH pressure (0.1-4 kPa; 0.1 kPa CO; 333-363 K); b) as a function of HCOOH, HCOOD and DCOOH isotopologues (0.1-4 kPa; 0.25 kPa CO, 413 K; Magnification shows HCOOH/HCOOD and HCOOH/DCOOH ratios as a function of the isotopologues pressure); and c) as a function of CO pressure (0.65 kPa HCOOH; 0.1-5 kPa CO; 413 K; Magnification shows CO effect (0.1-0.5 kPa CO) infrared spectra during reaction on Pt/SiO_2 wafer.

Acknowledgments

This work is supported by the U.S. Department of Energy (DOE), Office of Science, Office of Basic Energy Sciences (Contract No. DE-AC05-76RL0- 1830). UDLT acknowledges the financial support from the European Union's Horizon 2020 research and innovation program under the Marie Skłodowska-Curie grant (agreement number 891636).

SECAT 2021
Nuevos Retos de la Catálisis en Química, Medio ambiente y Energía
VALENCIA
18-20 OCTUBRE 2021

CO-067

HYDROGEN PRODUCTION THROUGH OXIDATIVE STEAM REFORMING OF ACETIC ACID OVER NI-SUPPORTED CATALYSTS: INFLUENCE OF CeO_2 INCORPORATION.

Tema: T7. Catálisis y energía.

A. Morales, A. Carrero, A.J. Vizcaíno, J.A. Calles, P.J. Megía
Rey Juan Carlos University (Chemical and Environmental Engineering Group), c/Tulipán s/n, 28933, Móstoles (Madrid), Spain
anabel.morales@urjc.es

The use of hydrogen as an energy vector is a promising clean alternative to reduce the use of fossil fuels. One of the most attractive routes to produce green hydrogen is the catalytic reforming of the aqueous fraction of bio-oil, a by-product derived from biomass fast-pyrolysis. In this sense, oxidative steam reforming offers the advantage over steam reforming of reducing the process energy needs due to the exothermic nature of the partial oxidation of hydrocarbons and oxygenated compounds. In oxidative reforming, catalysts formulation to minimize their deactivation is one of the main challenges. For example, CeO_2 has been reported to be a good support since it improves oxygen mobility, which contributes to diminish coke formation. Due to the complexity of the aqueous phase of the bio-oil, in this work, acetic acid has been used as a model compound as it is usually the main constituent (~20 wt%) in these fractions. Thus, the aim of this work is the synthesis of new catalysts supported or modified with Ceria (Ni/CeO_2, Ni/CeO_2-mesoporous and Ni/CeO_2-SBA15) for the oxidative reforming of acetic acid.

Catalytic supports used in this work were (i) commercial CeO_2; (ii) CeO_2-SBA-15 (Ce:10 wt %) prepared by incipient wetness impregnation and (iii) CeO_2-mesoporous obtained by nanocasting. The active Ni phase (7 wt %) was also incorporated by incipient wetness impregnation. The catalysts were characterized by TGA, ICP-AES, DRX, H_2-TPR and N_2 adsorption. The reactions were carried out in a fixed bed Microactivity-Pro unit at 500ºC and atmospheric pressure. Prior to the reaction, the catalysts were reduced in H_2 stream according to the results obtained in the H_2-TPR analysis. The reaction conditions were as follows: GHSV ~ 1000 h^{-1}; WHSV = 30.1 h^{-1}, steam/C molar ratio = 2 and O_2/Acetic acid molar ratio = 0 – 0.3.

Ni/CeO_2-SBA-15 catalyst exhibited the highest values of textural properties (S_{BET} = 430 m^2/g and Dp = 7.3 nm), followed by Ni/CeO_2-m catalyst (S_{BET} = 110 m^2/g and Dp = 7.3 nm). In XRD, the Ni/CeO_2-SBA-15 and Ni/CeO_2-m catalysts revealed good dispersion of nickel with NiO crystallite sizes around 12 nm. On the other hand, Ni/CeO_2 catalyst showed worse dispersion results with an average NiO crystal size above 32.5 nm.

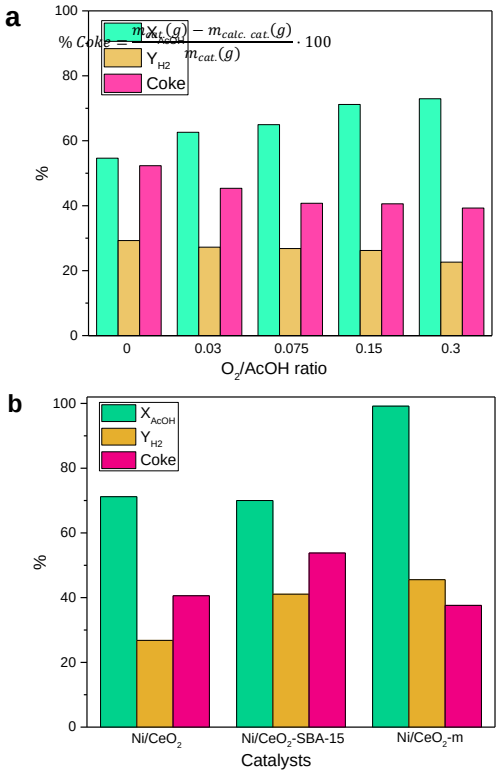


Figure 1. Catalytic results of acetic acid oxidative steam reforming: (a) Ni/CeO_2 catalyst at different O_2/AcOH ratio; (b) effect of the Ce-based support at O_2/AcOH = 0.075.

Figure 1a illustrates the results obtained at different O_2/AcOH ratios. It is observed that the conversion of acetic acid increases and that the production of coke decreases when increasing the amount of oxygen. In this way, the O_2/AcOH = 0.075 ratio was selected for having a high conversion and maintaining a good hydrogen production. For the selected O_2/AcOH ratio, different catalysts were tested being the Ni/CeO_2-m catalyst the one which showed the highest catalytic activity in terms of conversion and hydrogen yield along with low coke production (Figure 2b). This is because the higher Ce content that this catalyst presents in its ordered structure, allowing greater oxygen mobility.

Acknowledgments
This work was carried out with financial support from the Regional Government of Madrid (Project S2018/EMT-4344) and the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (Project ENE2017-83696-R).

CO-068

ESTUDIO DE LA CICLABILIDAD DE PEROVSKITAS TIPO La0,8Al0,2BO3-δ (B = Co,Ni,Fe y Cu) EN CICLOS TERMOQUÍMICOS PARA LA PRODUCCIÓN DE H2

Tema: T7. Catálisis y energía.

A. Pérez, M. Orfila, M. Linares, R. Sanz, J. Marugán, R. Molina, J.A. Botas
Grupo de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Rey Juan Carlos; c/ Tulipán s/n, 28933, Móstoles, Madrid, España.
e-mail: alejandro.perezd@urjc.es

Cerca del 80 % de la energía primaria que se consume hoy en día aún proviene de combustibles fósiles, con las consiguientes emisiones de CO_2 y otros gases contaminantes, causantes de importantes problemas medioambientales. El hidrógeno es un vector energético cuya combutión libera energía y produce vapor de agua como único producto, además es neutro en carbono si se obtiene de fuentes renovables. Existen varias formas de producción hidrógeno a partir de fuentes renovables, destacando en este trabajo los ciclos termoquímicos que emplean agua como materia prima y energía solar térmica de concentración. De forma general, los ciclos termoquímicos con óxidos metálicos consisten en la reducción del óxido y su posterior hidrólisis con vapor de agua dando como resultado global la disociación de la molecual de agua en H_2 y O_2. Los materiales usualmente citados en literatura requieren elevadas temperaturas en la etapa de reducción del óxido metálico (>1300 ºC). Por ello, es necesario encontrar nuevos materiales que tengan menores requerimientos energéticos con el fin de tener un sencillo acoplamiento a las actuales instalaciones de energía solar térmica de concentración. Estos materiales alternativos deben tener buena estabilidad térmica y buenas propiedades redox. Por ello, entre los diferentes materiales propuestos en bibliografía, destacan los óxidos metálicos no estequiométricos de tipo perovskita, que necesitan temperaturas de operación relativamente bajas (pudiendo ser reducidos incluso a temperaturas inferiores a 1000 ºC).

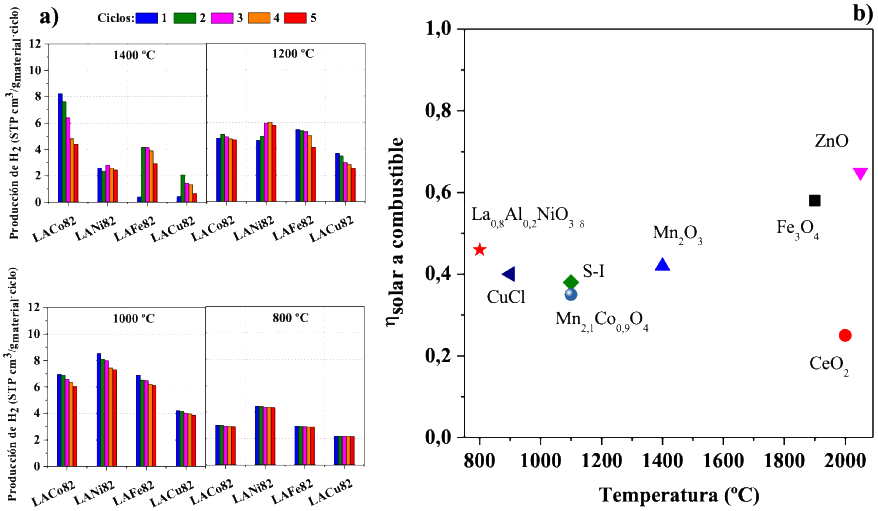


Figura 1. a) Producción de H_2 durante 5 ciclos consecutivos ($T_{reducción}$ = 1400 ºC - 800 ºC, $T_{hidrólisis}$ = 800 ºC); b) Eficiencias de conversión de energía solar a hidrógeno combustible en ciclos termoquímicos con $La_{0,8}Al_{0,2}NiO_{3-δ}$ y otros materiales.

Este trabajo se ha centrado en el estudio de la actividad y estabilidad de perovskitas de tipo $La_{0,8}Al_{0,2}BO_{3-δ}$ (B = Co, Ni, Fe, Cu) en la producción de hidrógeno mediante ciclos termoquímicos. La etapa de reducción se ha llevado a cabo a diferentes temperaturas (1400-800 ºC), mientras que la etapa de hidrólisis se ha llevado a cabo a 800 ºC. Como se puede ver en la **Figura 1a**, los materiales solo presentan un comportamiento estable cuando la etapa de reducción se lleva a cabo a 800 ºC, con una producción de H_2 que varía entre los 2 $cm^3STP/g_{material}$·ciclo para la perovskita de Cu, y los 4,4 $cm^3STP/g_{material}$·ciclo para la perovskita de Ni. Esto permite trabajar además de forma isoterma en todo el ciclo, a una temperatura relativamente baja comparada con otros ciclos termoquímicos basados en óxidos metálicos. Por otra parte, el análisis de la eficiencia energética del proceso completo empleando el material $La_{0,8}Al_{0,2}NiO_{3-δ}$, a través del cálculo

de la eficiencia de conversión de energía solar en energía química contenida en el hidrógeno, muestra un valor de 0,46, similar e incluso superior al de otros materiales encontrados en bibliografía (**Figura 1b**), pero con la ventaja de que este material opera a menor temperatura. Por todo lo anteriormente expuesto se puede concluir que la producción de H_2 mediante ciclos termoquímicos basados en $La_{0,8}Al_{0,2}NiO_{3-\delta}$ es una tecnología muy prometedora para obtener H_2 medinte el proceso propuesto.

Agradecimientos: Los autores agradecen la financiación de la Comunidad de Madrid y de los Fondos Estructurales Europeos mediante los proyectos de investigación ACES2030-CM (S2018/EMT-4319) y SOLTOCOMB (URJC proyecto M-2174).

CO-069

OPERANDO DRIFTS-MS STUDY OF METHANOL CARBONYLATION OVER CUH-MOR CATALYSTS: SUSTAINABLE PRODUCTION OF ACETIC ACID

Tema: T7. Catálisis y energía.

L. A. Luque-Álvarez*, **L.F. Bobadilla and J.A. Odriozola**

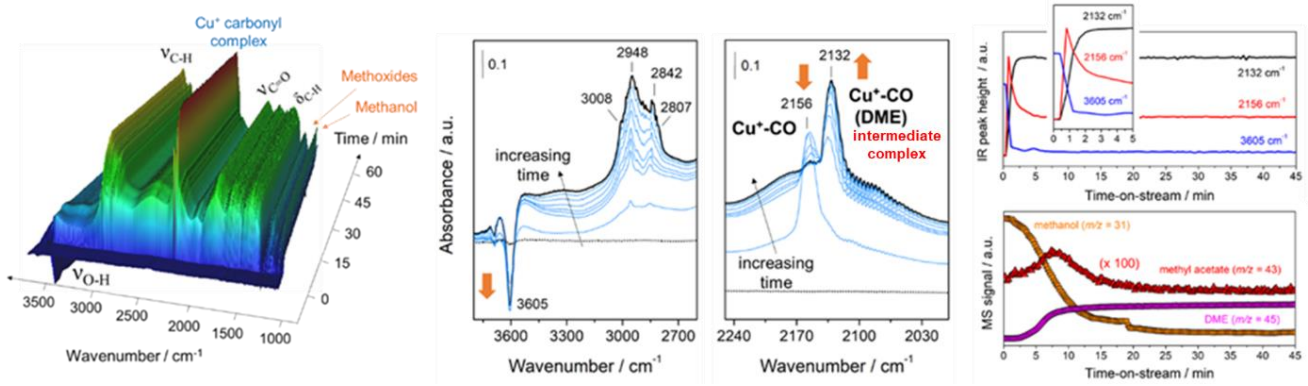
Departamento de Química Inorgánica e Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (Centro Mixto CSIC – Universidad de Sevilla), Av. Américo Vespucio 49, 41092 Sevilla (Spain)

Corresponding author: llalvarez@us.es

The insertion of CO into methanol to produce acetic acid (AA) is stablished as one of the most significant industrial applications of homogeneous catalysis in chemical industry. Acetic acid is a key building block in the production of various chemicals, such as vinyl acetate monomer (VAM), purified terephthalic acid (PTA), acetate esters, and acetic anhydride. For more than 50 years, the industrial production of acetic acid has been carried out via the Monsanto process using a homogeneous catalyst based on a rhodium complex and a methyl halide (CH_3I) as a promoting agent. Since 1996, the manufacture of acetic acid is industrially produced mainly *via* Cativa process. In this process, methanol carbonylation to acetic acid is catalysed with high rates at low water concentrations using a homogeneous iridium/iodide-based catalyst. The Cativa process offers significant enhancements in the acetic acid production with respect to the conventional Rh-based Monsanto technology.

The rapid evolution of green chemistry has spurred tremendous interests on clean and safe synthetic routes and thus development of potential alternative catalytic routes to acetic acid and derivatives. In this sense, the substitution of this homogeneous catalytic process by heterogeneous routes based on the utilization of solid catalysts is of great interest from an environmental point of view. Microporous materials such as zeolites (MOR and FER) doped with Cu are very promising catalysts for carbonylation reactions because of their advantages of green synthesis, easy separation from the products and the ability of regeneration. Herein, we performed a detailed mechanistic study of the methanol carbonylation over CuH-MOR catalysts under *operando* conditions using Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS) coupled to mass spectrometry (MS). Figure 1 includes a series of the most relevant data obtained in which the time evolution of the surface species involved in the methanol carbonylation and the evolution of Cu^+ centres responsible for the formation of methyl acetate that subsequently is hydrolysed to acetic acid are depicted. These results provide a mechanistic view of the reaction and the intermediates involved in the process. More experimental and theoretical studies have demonstrated that 8-MR channels rather than 12-MR channels in MOR zeolites exhibited high activities of carbonylation reaction. Indeed, catalysts' deactivation is deemed to be easier in 12-MR pockets. The active sites for methanol carbonylation are Brønsted sites inside the zeolitic cavity and when placing Cu^+ close to these sites the catalytic activity increases, and the catalyst is less prone to deactivate by water. This study strongly indicate that CuH-MOR can be prepared and rationally customized to achieve an optimal performance in the methanol carbonylation reaction.

Figure 1. Preliminary results of the operando DRIFTS-MS study of methanol carbonylation reaction over CuH-MOR catalyst. The reaction was performed during 60 min at 200 ºC using a CO/methanol molar ratio 4:1



CO-070

STUDY OF ETHYLENE/ETHANE SEPARATION BY AG-ZEOLITES THROUGH INELASTIC NEUTRON SCATTERING

Tema: T9. Adsorción y separación.

G. Almeida[1,2], A. Marcos-Galán[2], J. Vidal-Moya[2], J. Martinez-Ortigosa[2], G. Sastre[2], M. Jimenez-Ruiz[1], F. Rey[2], T. Blasco[2]

1 Institut Laue-Langevin, ILL (71 avenue des Martyrs, 38042, Grenoble, France)
2 Instituto de Tecnologia Quimica, ITQ-CSIC (Av. de los Naranjos s/n, Edificio 6C, 46022-Valencia, Spain)
jimenez@ill.fr, frey@itq.upv.es, @tblasco@itq.upv.es

Hydrocarbons from crude oil or natural gas only exist as mixtures, which must often be separated and purified to a single component in order to produce further derivatives. This is the case of ethylene/ethane and propene/propane, being the alkenes crucial feedstocks for the production of the most manufactured synthetic plastics in the world (polyethylene and polypropylene), for instance. Nevertheless, the separation of these materials - which have comparable sizes, molecular structures and consequently similar physicochemical properties - is still a challenging endeavor, since the traditional distillation process applied for this matter is highly energy consuming. Therefore, the development of an alternative solution is of great importance. The application of porous solid adsorbents is a potential one.

Examples of these materials are metal-organic frameworks (MOFs) and zeolites. Some MOFs, however, may present a poor stability, which could possibly limit their practical applications. While zeolites, microporous crystalline aluminosilicates presenting orderly distributed micropores of molecular dimensions, are widely known as stable materials. Furthermore, thanks to their structural and chemical diversity, zeolites adsorption abilities can be controlled according to their design. In fact, these materials have shown unique selectivity towards ethylene/ethane separations at ambient temperature. This process may take place through mechanisms such as molecular sieving and a thermodynamic driven separation due to the π- complexation effect between unsaturated hydrocarbons of ethylene and metal ions contained in the adsorbent, in particular Cu(I) and Ag(I), even though the exact adsorption of ethylene on Ag(I), for example, is still a topic of discussion.

In this work, our goal is to characterize the interactions between adsorbed ethylene molecules and silver cations by the modification of the vibrational states of ethylene by means of Inelastic Neutron Scattering alongside with Multinuclear NMR in zeolites CHA, LTA and RHO, with different Ag and ethylene loadings. We started the analysis with Ag-CHA system. First results of ^{13}C-Solid State NMR show that ethylene is modified upon adsorption in Ag-CHA (Si/Al =5), indicated by a shift towards high frequencies from 120.7 ppm to 122.8 ppm at very low ethylene loading. This shift is followed by the formation of polymers by increasing the temperature of adsorption, and/or the concentration of ethylene filling the zeolites, suggesting that proton transfer occurs from the zeolite to the adsorbed ethylene. INS spectra (indicated in Figure 1) also show significant modifications in the vibrational bands when comparing ethylene molecule database signals with the ones of ethylene absorbed within Ag-CHA-5. A signal around 400 cm^{-1} appears, associated with hindered rotations of ethylene inside the zeolite cage, while peaks around 935 cm^{-1} and 1021 cm^{-1}, related to CH bending out of plane and CH_2 torsion, respectively, suffer a shift to higher energies when the molecule is adsorbed. In order to fully interpret the experimental results we have performed ab-initio Molecular Dynamics simulations (results shown in Fig. 1). More detailed information about this system configuration as well as another aspects of the adsorption mechanisms are currently under investigation.

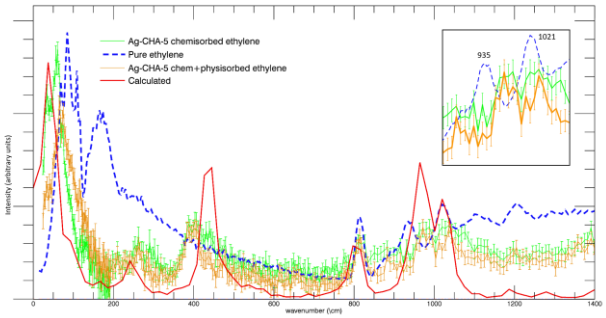


Figura 1
INS spectra (experimental and calculated)

CO-071

REMOVAL OF NOX POLLUTANTS AT LOW CONCENTRATION FROM AIR BY ACTIVATED BIOCHARS

Tema: T9. Adsorción y separación.

C.G. Díaz-Maroto[1], B. Sáenz de Miera[1], P. Pizarro[1,2], D.P. Serrano[1,2], I. Moreno[1,2], J. Fermoso[1]
1 Thermochemical Processes Unit, IMDEA Energy Institute, Spain
2 Chemical and Environmental Engineering Group, Rey Juan Carlos University, Spain
e-mail: ***carlos.gonzalez@imdea.org***

Reducing NOx emissions in cities has become a global issue of increasing concern. Among the currently technologies available, Selective Catalytic Reduction (SCR) is the most commonly used. However, it is limited by the need being of operating at high temperatures. Alternatively, several types of carbon-derived materials are nowadays being investigated for NOx removal at low temperatures. In this sense, the use of modified activated carbons has proven to be very challenging, especially working at low both NO concentration and adsorption temperature. Activated biochars present potentially favourable properties, like their porous structure, surface chemistry and mineral components that enable them to play also a role of catalyst for various reactions, such as NO oxidation.

Therefore, the idea behind this work is to employ biochars, a by-product of the biomass pyrolysis, as active component of a biofilter to remove NOx emissions in urban areas from located contaminated gas streams. In this preliminary study, biochars obtained from the slow pyrolysis of Miscanthus straw pellets (MSP) at 700ºC have been physically activated with CO_2 and steam at 900ºC. The behaviour of this material in NO removal has been evaluated and compared with that of a commercial activated carbon (740GR). For the NO elimination tests, 3 g of sample were placed in a fixed-bed glass column. Then, a flow rate of 1 L/min of air (or N_2) containing 5 ppm_v NO was passed through the carbon bed at temperatures of 20, 50 or 75ºC for 6.5 h. The performance of carbonaceous materials was evaluated calculating both the effectiveness (% of NO removed) and the capacity (in mg of $NO_{removed}/g_{sample}$).

Figure 1 compares the behaviour of MSP700 activated with CO_2 at 900ºC (MSP700-900CO_2) with that of the commercial 740GR material in the removal of NO from N_2 and air gas streams at different temperatures. Here, it can be observed that both samples exhibit a much better performance in presence of air than in N_2 gas, which is attributed to the oxidation of NO to NO_2 by the existing O_2 catalysed by the carbon materials. MSP700-900CO_2 almost fully removes NO at any temperature in presence of air, while in N_2 gas the elimination effectiveness improves with temperature, from 16.6 to 40.9% at 20 and 75ºC, respectively. This temperature-mediated enhancement might be caused by the activation of oxygen-containing functional groups in the carbon surface that promote the NO oxidation. In contrast, the NO removal effectiveness of 740GR drastically decreased with temperature in both atmospheres, but especially in air, passing from 72.6 to 28.8% at 20 and 75ºC, respectively, revealing that NO is eliminated over this material mainly via a physisorption mechanism.

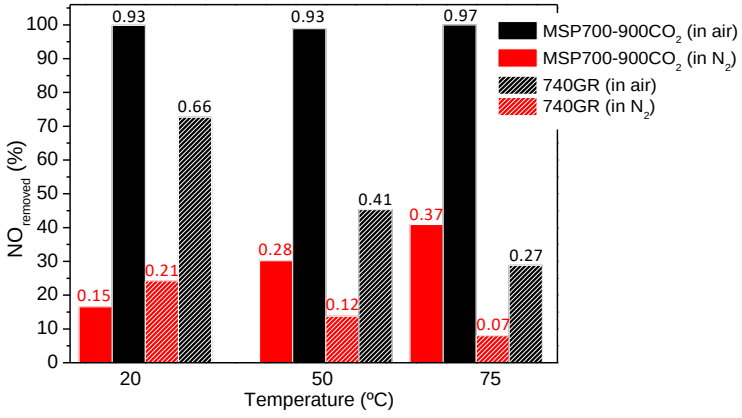


Figure 1. NO removal effectiveness (%) and capacity (figures in mg/g_{sample}) of carbons from polluted gas streams (N_2 or air).

From additional tests at 20ºC, it was shown that NO oxidation over the 740GR sample is dependent on the oxygen concentration in the gas stream. Thus, the NO removal effectiveness was increased from 24.2% (in pure N_2 gas) to 51.9, 71.1 and 72.6% when using 4, 15 and 19 vol% O_2, respectively. In contrast, for the MSP700-900CO_2 biochar, the removal effectiveness was above 99.9% upon introduction of just 5 vol% O_2, confirming its quite superior performance.

Authors and, in particular, J. Fermoso gratefully acknowledge the financial support from the programme "Ayudas destinadas a la atracción de talento investigador en centros I+D de la Comunidad de Madrid 2018" (Ref. 2018-T1/AMB-10023).

Comunicaciones Orales 16. Transformación de hidrocarburos / Catálisis medioambiental
Miércoles 20/10/2021 Hora: 16:00h – 18:00h (Salón de Actos)

CO-072

DIRECT CONVERSION OF SYNGAS TO HIGHER ALCOHOLS VIA TANDEM INTEGRATION OF FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS AND OLEFIN REDUCTIVE HYDROFORMYLATION

Tema: T4. Transformación de hidrocarburos: petroleoquímica, biomasa y gas natural.

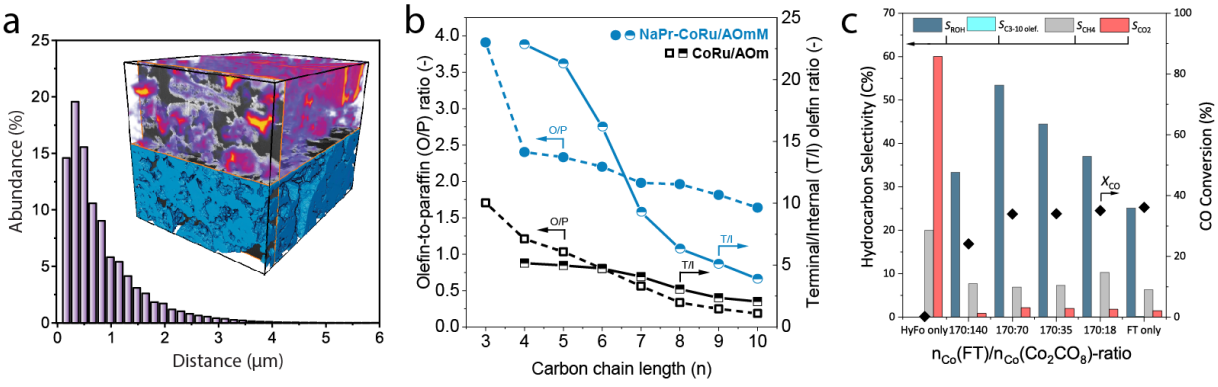
K. Jeske[1,‡], T. Rösler[2,‡], M. Belleflamme[2], T. Rodenas[3], W. Leitner[2], A.J. Vorholt[2,*], G.Prieto[1,3,*]

1 Max-Planck Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr, Germany.
2 Max-Planck Institut für Chemische Energiekonversion, Stiftstraße 34-36, 45470 Mülheim an der Ruhr, Germany.
3 ITQ Instituto de Tecnología Química, (CSIC-UPV), Av. los Naranjos s/n 46022, Valencia, Spain.
*‡ Equally contributing authors. * E-mail: andreas-j.vorholt@cec.mpg.de, prieto@kofo.mpg.de*

A selective direct conversion of synthesis gas (H_2+CO) to higher (C_{2+}) alcohols could decouple the production of these compounds, widely applied as surface modifiers or precursors for ester plasticizers or fatty acid surfactants, from crude oil. Industrial higher alcohol (HAS) synthesis is based on ethylene oligomerization into higher linear olefins, followed by reductive hydroformylation (RHF), or selective oxidation/hydrolysis (Ziegler-Alfol process). Hitherto, direct HAS from syngas suffers from limited alcohol chain growth for alkalized Cu- and MoS_2-based catalysts, or high water-gas-shift (WGS) activity leading to excess CO_2 side-production in the case of CuCo-based systems. One-pot integration of a Fischer-Tropsch (FT) catalyst with an RHF catalyst could boost the share of HAS via oxo-functionalization of FT olefins *in situ*. However, olefin-producing FeC_x FT catalysts operate >513 K, at which molecular RHF catalysts are not stable. Co FT catalysts require milder temperatures (443-493 K) and are mostly inactive for WGS, but their high secondary olefin hydrogenation capacity yields products low in olefins. Herein, the unusually high selectivity to liquid α-olefins of our recently developed promoted, meso-macroporous Co FT catalysts enables their integration in tandem with robust molecular Co RHF catalysts, unlocking a direct and highly selective conversion of syngas to HA, with C_{2+}-ROH selectivities >50 C% at relevant X_{CO} ~ 50%, without significant CO_2 side-production (<3 C%).

Ru-promoted Co-FT catalysts (22 wt% Co) were synthesized by incipient wetness impregnation of nitrate precursors on meso- or bimodally meso-macroporous γ-Al_2O_3, and nitrate decomposition at 623 K in Ar flow. In selected cases further promotion was achieved via subsequent wet impregnation with Na and Pr nitrate precursors followed by calcination at 623 K in air flow. Fixed-bed FT catalytic tests were performed at 473 K, P=20 bar,

H_2/CO=2.0, X_{CO}=20 ± 3%. One-pot tandem FT-RHF tests were performed in a batch autoclave reactor (12.5 mL) at T=473 K, P_{start} = 120 bar, 700 rpm, H_2/CO=2 in *i*-hexane as



solvent. Gaseous and liquid products were quantified by GC using Ar and *i*-octane standards, respectively.

Figure 1. a) Histogram for the max. Euclidean distance through mesopore regions to nearest boundary with macropores derived from 3D image analysis of the reconstructed FIB-SEM tomogram for a meso-macroporous CoRu/γ-Al_2O_3 FT catalyst. b) olefin-to-paraffin (O/P) and terminal-to-internal ratio for olefin products with the hydrocarbon chain length for a conventional mesoporous CoRu/γ-Al_2O_3 (CoRu/AOm) and a Na,Pr-promoted hierarchically meso-macroporous NaO_x,PrO_x-CoRu/γ-Al_2O_3 (NaPr-CoRu/AOmM) cobalt FT catalysts. T=473 K, P=20 bar, H_2/CO=2.0, CO conversion= 20 ± 3%. c) Hydrocarbon selectivities (left y-axis) and CO conversion (right y-axis) for a tandem FT-RHF integration of NaPr-CoRu/AOmM and a [$Co_2(CO)_8$ + $P(Cy)_3$], as a function of the metal catalyst ratio (PCy_3: tricyclohexylphosphine). T = 473 K, P = 120 bar, H_2/CO = 2, solvent *i*-hexane. $^aC_{3\text{-}10}$ olefin select. ≤ 0.2 C% in all cases. ROH: C_{2+} higher alcohols.

Dually NaO_x- and PrO_x-promoted, meso-macroporous supported CoRu-catalysts showed lower metal-specific reaction rate than unpromoted, mesoporous counterparts due to dampened hydrogenation activity with similar chain-growth probabilities of 0.75±0.03 in both cases. However, combining hierarchical porosity, reducing the transport lengths into the sub-µm regime (Fig. 1A), with oxide surface promotion in NaPr-CoRu/AOmM led to significant boosts to both O/P-ratio for all HCs in the $C_{3\text{-}10}$ range, as well as terminal (α) olefin abundance (Fig.1B), resulting in an unconventionally high selectivity of 33.1 C% to linear olefins. One-pot integration of this catalyst with a molecular [$HCo(CO)_3(PCy_3)$] RHF catalyst species –confirmed by ^{31}P-NMR– resulted in a selective conversion of syngas to higher alcohols. For an optimized Co_{FTS}/Co_{RHF} ratio of 170:70, a high selectivity to C_{2+} alcohols of 50.7 C% (53.4 wt%) was attained at ~30% CO conversion, with very low CO_2 selectivity <2 C% (Fig. 1C), demonstrating HAS synthesis directly from H_2-rich syngas with unprecedentedly high selectivity and yield.

Acknowledgements: BMBF-NRF project 01DG17019, EU research council ERC-2019-CoG 864195.

SECAT 2021 Nuevos Retos de la Catálisis en Química, Medio ambiente y Energía
VALENCIA
18-20 OCTUBRE 2021

CO-073

HYDROGENATION AND RING REARRANGEMENT OF 5-HYDROXYMETHYLFURFURAL OVER CU AND NI CATALYSTS IN WATER. EFFECT OF CU AND NI COMBINATION ON CATALYTIC PROPERTIES

Tema: T4. Transformación de hidrocarburos: petroleoquímica, biomasa y gas natural.

M.V. Morales[1,2], J.M. Conesa[1,2], A.J. Galvin[1], A. Guerrero-Ruiz[2], I. Rodríguez-Ramos[1]

1 Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, 28049, Madrid, Spain
2 Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica, UNED, 28232, Las Rozas, Madrid, Spain
mvmorales@ccia.uned.es

One of the main challenges in the upgrading of biomass derived 5-hydroxymethylfurfural (HMF) is the poor selectivity of products due to the presence of various functional groups (C=O, C–O and furan ring). This work studies the catalytic properties of Cu and Ni catalysts, as well as the effect of Cu and Ni combination on the activity and selectivity during the aqueous phase hydrogenation of HMF in a batch reactor. Catalysts with different Ni/Cu ratios (10 wt.%) were synthesized over a high surface area graphite (HSAG) by the wetness impregnation technique. The formation of alloy or, at least, the strong interaction between Cu and Ni, has been demonstrated by characterization results through energy dispersive X-ray within the scanning transmission electron microscopy (STEM-EDX), X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) techniques.

Combination of Cu and Ni in the catalyst design has showed to be a good strategy for enhancing the yield towards the partial hydrogenation product 2,5-di-hydroxymethylfuran (DHMF) from HMF (Figure 1). At 60 ^{o}C under 30 bar H_2, while Ni provided the bimetallic catalyst the capacity for hydrogenation of C=O and C=C groups (yielding 2,5-di-hydroxymethyl-tetrahydrofuran, DHMTHF), Cu contributed to suppress the hydrogenation of the furan ring, leading 99% of selectivity to the partial hydrogenated product, over 5Cu5Ni/HSAG.

As observed in Table 1, the increase of reaction temperature (180 ^{o}C) conduced to the hydrolytic ring-opening and rearrangement of HMF towards 3-hydroxymethylcyclopentanone (HCPN), without any acidic additives. Ni resulted to be significantly more reactive towards the cyclopentanone derivative than Cu, which showed less tendency to the ring-closing reaction and progressively underwent deactivation. The reduction in carbon mass balance points to the formation of indetectable oligomers, likely formed from the highly reactive unsaturated intermediates originated by the hydrolytic ring-opening of DHMF (coke deposition). Under these reaction conditions, bimetallic CuNi exhibited an intermediate behaviour, in terms of activity and selectivity, between its monometallic counterparts.

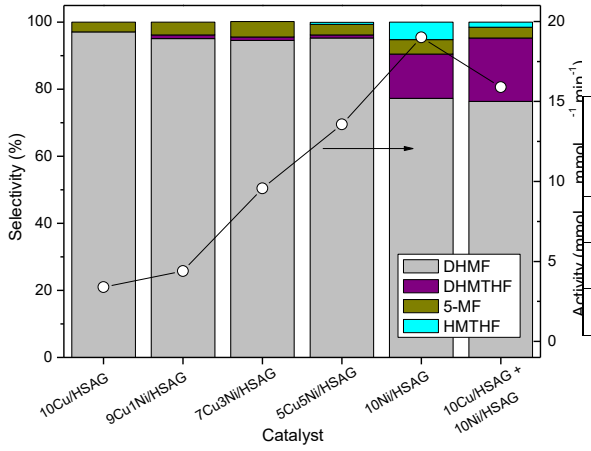


Figure 1. Selectivity values and activity (after 15 min) in the HMF selective hydrogenation. Conditions: 100 mL of aqueous solution, 1

Table 1. Catalytic parameters in the hydrogenative ring-rearrangement of HMF[a].

Catalyst	HMF conversion (%)	Carbon mass balance (%)	HCPN selectivity (%)
10Cu/HSAG	38	61	30
5Cu5Ni/HSAG	90	89	67
10Ni/HSAG	97	94	87

[a]Conditions: 100 mL of aqueous solution, 1 mmol HMF, 0.05 g of pre-reduced catalyst, 30 bar H_2, 180 ^{0}C

mmol HMF, 0.15 g of pre-reduced catalyst, 30 bar H_2, 60 ^oC.
HMTHF: 2-hydroxymethyltetrahydrofuran, 5-MF: 5-methylfurfural.

Acknowledgement
This work was supported by the Spanish Agencia Estatal de Investigación (AEI). MVM is grateful for a "Juan de la Cierva" fellowship (FJC2018-038577-I) from the Spanish MCIU and for a postdoctoral grant from UNED. AJG also thanks SECAT for a fellowship.

CO-074

OBTENCIÓN DE Γ-VALEROLACTONA A PARTIR DE DIFERENTES SUSTRATOS Y CONDICIONES

Tema: T4. Transformación de hidrocarburos: petroleoquímica, biomasa y gas natural.

A. García[1], Pablo J. Miguel,[1] I. Álvarez-Serrano[2], T. García[3] B. Solsona[1]
[1]Departamento de Ingeniería Química, ETSE, Universitat de València, Av. Universitat, 46100, Burjassot, Valencia, Spain
[2]Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid, Spain
[3]Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), C/ Miguel Luesma Castán, 50018, Zaragoza, Spain
adrian.garcia@uv.es

La γ-valerolactona (GVL) es un compuesto de alto valor añadido que puede producirse a partir de diferentes compuestos derivados de la biomasa, como pueden ser el ácido levulínico y sus ésteres, furfural o fructosa, los cuales pueden ser obtenidos fácilmente de la biomasa por diferentes mecanismos de reacción. Los más usados han sido ácido levulínico (LA), metil levulinato (ML) y etil levulinato (EL). Para la transformación de estos compuestos en GVL es necesaria una reacción de hidrogenación, por lo que se ha estudiado el uso de varias fuentes de hidrógeno, como alcoholes, ácido fórmico, el uso de Zn para producir hidrógeno a partir de agua y también hidrógeno molecular. Para llevar a cabo la reacción de hidrogenación se han usado catalizadores basados en metales nobles y no nobles, soportados sobre diferentes materiales.

En este trabajo se sintetizaron catalizadores basados en Ni utilizando diferentes tipos de soportes baratos tales como la sepiolita, la atapulguita y una sepiolita tratada para aumentar su área superficial. Se usaron diferentes métodos de preparación fijando el contenido de Ni (2 % en peso). Los métodos empleados fueron impregnación con ácido oxálico y etanol, precipitación por descomposición de urea, precipitación con Na_2CO_3 y grafting con APTES sobre el soporte y posterior impregnación con el precursor de Ni. Con afán comparativo, también se sintetizaron catalizadores con rutenio (2% en peso) soportado.

En el caso de los catalizadores con níquel, los rendimientos más altos a GVL se obtuvieron empleando los catalizadores de Ni soportados sobre sepiolita sintetizados por precipitación con Na_2CO_3. El mejor resultado catalítico obtenido con este catalizador se puede explicar por el menor tamaño de partícula de níquel, significativamente inferior al de los otros métodos de síntesis. Con este catalizador pudo verse que usando 2-propanol como fuente de hidrógeno el rendimiento a GVL fue mayor cuando se empleó como sustrato etil levulinato (EL>ML>LA). Sin embargo, si se usaba Zn + agua los rendimientos más altos se obtuvieron con ácido levulínico (LA>ML>EL). Si se usaba hidrógeno molecular, los rendimientos a GVL fueron muy bajos y se requerían tiempos de reacción mayores para obtener rendimientos razonables a GVL.

Indicar que los catalizadores basados en Ru fueron altamente activos en la obtención de GVL usando hidrógeno molecular, mucho más que los catalizadores análogos con níquel. Sin embargo, usando propanol como fuente de hidrógeno los catalizadores de níquel fueron más eficientes que los análogos con Ru.

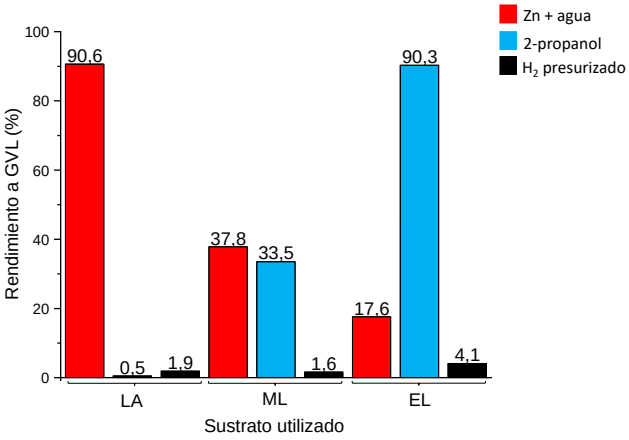


Figura 1: comparativa de los rendimientos a GVL a partir de diferentes sustratos (LA, ML y EL) usando diferentes fuentes de hidrógeno: Zn + agua (rojo), 2-propanol (azul), 30 bar de H_2 (negro). Condiciones de reacción: 180 ºC, 2 horas, 1.24 mmol de sustrato, 175 mg de 2Ni/Sep-p

Por lo tanto, la producción de γ-valerolactona depende no solo del catalizador utilizado sino de las condiciones empleadas como el sustrato, el disolvente y la fuente de hidrógeno, siendo los catalizadores de Ni más efectivos cuando se usa 2-propanol como fuente de hidrógeno y los catalizadores de Ru cuando se usa H_2 presurizado. Los ensayos de reciclabilidad mostraron que la actividad catalítica se mantiene tras 3 ciclos catalíticos con estos dos sistemas de reacción. En cambio, los ensayos realizados con Zn para la producción de hidrógeno a partir de agua no resultaron ser una opción adecuada debido a la falta de estabilidad ya que, al producirse la oxidación de Zn, éste no puede reutilizarse en un nuevo ciclo catalítico.

CO-075

CATALIZADORES BASADOS EN PEROVSKITAS $LA_{1-X}CA_XNIO_3$ (CON X = 0-0,5) PARA LA OPERACIÓN CÍCLICA DE ADSORCIÓN DE CO_2 E HIDROGENACIÓN A CH_4

Tema: T3. Catálisis medioambiental.

Sonia Pérez-Vázquez*, Jon A. Onrubia-Calvo, Alejandro Bermejo-López, José A. González-Marcos, Juan R. González-Velasco
Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco UPV/EHU, 48940-Leioa, Bizkaia.
** sonia.perezv@ehu.eus*

Actualmente, la tecnología *Power to Methane* (PtM) se presenta como una de las alternativas más prometedoras para la reducción de las emisiones de CO_2 mediante su valorización a gas natural sintético (CH_4). El CO_2 se hidrogena a CH_4 a partir de H_2 producido con energía eléctrica excedentaria proveniente de fuentes renovables a través de la reacción de Sabatier: $CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$. Recientemente, se ha publicado el uso de Materiales de Función Dual (DFM) para llevar a cabo la conversión de CO_2 de corrientes diluidas, que habitualmente contienen un metal alcalino o alcalinotérreo (Ca, Na, Ba, K, etc.) para la adsorción de CO_2 y un metal (Ni o Ru) para la hidrogenación. En esta tecnología, las condiciones de funcionamiento se ciclan entre modos de captura (adsorción de CO_2) y metanación (hidrogenación). El objetivo del presente estudio es evaluar la aplicabilidad de formulaciones perovskíticas del tipo 20% $La_{1-x}Ca_xNiO_3/CeO_2$ (con x = 0-0,5) como precursores de DFMs altamente activos, selectivos y estables para la metanación de CO_2 proveniente de corrientes diluidas.

La síntesis de los catalizadores identificados como 20% $La_{1-x}Ca_xNiO_3/CeO_2$ se ha llevado a cabo por el método combinado del ácido cítrico e impregnación húmeda. Para ello, es necesario disponer de los diferentes precursores de los elementos de la perovskita, en forma de nitratos metálicos, así como del soporte CeO_2. Por otra parte, las propiedades físico-químicas de los catalizadores preparados han sido analizadas por diferentes técnicas de caracterización: adsorción-desorción de N_2, desorción a temperatura programada (CO_2-TPD, H_2-TPD), reducción a temperatura programada (H_2-TPR). Para llevar a cabo los ensayos de actividad catalítica, el catalizador se ha colocado en reactor tubular de flujo descendente, en el interior de un horno. Durante la etapa de hidrogenación/metanación la concentración de CH_4 se monitoriza en continuo mediante un analizador *FTIR MultiGas 2030* de *MKS*. Previo al ensayo, el precursor perovskítico (20% $La_{1-x}Ca_xNiO_3/CeO_2$) se redujo en corriente 10% H_2/Ar a 550 ºC (2 h) para conseguir la extracción controlada del Ni del interior de la estructura perovskita.

La modificación del contenido en Ca en sustitución del La en el catalizador influye a las principales propiedades físico-químicas. Para todas las muestras sintetizadas se ha observado una ligera disminución de la superficie específica (S_{BET}) de 49,2 a 43,2 $m^2\ g^{-1}$ a medida que aumenta el contenido en Ca. La adsorción es considerada una etapa importante en el mecanismo de reacción, ya que el CO_2 adsorbido se convierte en carbonato, que reacciona con los átomos de hidrógeno disociados durante la etapa de hidrogenación, para producir CH_4 en los centros de Ni. La Figura 1a muestra la evolución de la basicidad débil, media y fuerte con el grado de sustitución de La por Ca. Se observa que a medida que aumenta el contenido de Ca la basicidad débil disminuye, mientras que la basicidad media-fuerte aumenta.

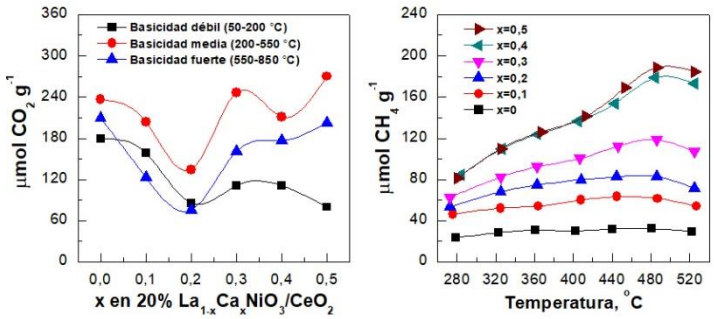


Figura 1- Evolución de: a) basicidad débil, media y fuerte y b) producción de CH_4, para los catalizadores obtenidos a partir de perovskitas del tipo 20% $La_{1-x}Ca_xNiO_3/CeO_2$ (con x = 0-0,5).

En la Figura 1b se muestra la evolución de la producción de metano con la temperatura para las diferentes formulaciones preparadas, identificadas por el grado de sustitución de La por Ca. Se observa que para contenidos más altos de Ca se favorece la producción de CH_4 en todo el rango de temperaturas estudiado, llegando a alcanzar valores de 188,8 y 178,9 µmol CH_4 g^{-1} para las muestras obtenidas tras la reducción de 20% $La_{0,5}Ca_{0,5}NiO_3/CeO_2$ y 20% $La_{0,6}Ca_{0,4}NiO_3/CeO_2$ respectivamente. Este hecho sugiere que un aumento de la basicidad media-fuerte es el factor clave para favorecer la metanación de CO_2 en los catalizadores obtenidos.

En conclusión, se han sintetizado catalizadores a partir de formulaciones 20% $La_{1-x}Ca_xNiO_3/CeO_2$ (con x = 0-0,5) que se han mostrado eficientes para la adsorción e hidrogenación de CO_2. Los resultados obtenidos sugieren que un contenido en Ca de 0,4-0,5 maximiza la eficiencia del catalizador por un aumento de la basicidad media-fuerte.

Agradecimientos

Al Ministerio de Ciencia e Innovación (PID2019-105960RB-C21) y al Gobierno Vasco (IT1297-19) por el apoyo económico y ayuda predoctoral de SPV (PIC383/20) y a la UPV/EHU por la beca de investigación postdoctoral de JAOC (DOCREC20/49).

CO-076

FE-MOFS AS PRECURSORS FOR THE DEHYDROGENATION OF LIGHT ALKANES

Tema: T4. Transformación de hidrocarburos: petroleoquímica, biomasa y gas natural.

A. Rodriguez-Gomez, J. Castells-Gil, S. Ould-Chikh, Mohamed Nejib, C. Marti-Gastaldo and J. Gascon

1 King Abdullah University of Science and Technology, KAUST Catalysis Center, Thuwal 23955, Saudi Arabia.
2 Instituto de Ciencia Molecular, Universitat de València, Catedrático José Beltrán, 2, 46980 Paterna, Spain
alberto.rodriguezgomez@kaust.edu.sa

The growth of the global light olefins market is limited by the current steam cracking technology. Numerous efforts are being made to maximize the production of these important chemical intermediates, either via Fluid Catalytic Cracking (FCC) or by developing on-purpose processes. From the later, non-oxidative dehydrogenation of isobutane has proven to be a practical alternative to cover the demand of isobutene, mainly employed as a precursor of high octane oxygenates (MTBE and ETBE). The toxicity of chromium and the high cost of platinum, both commercially explored for this reaction, encourage the search for alternatives, highlighting iron among them due to its abundance and low toxicity. However, the role of different iron species in the reaction is still a matter of debate.

In this work, we explore the potential application of Fe based metal organic frameworks (MOFs) as catalyst precursors for the dehydrogenation of paraffins. Therefore, a series of iron-based MOFs, whose main physicochemical properties has been included in **Table 1**, were pyrolyzed and passivated to obtain the resulted carbon-supported metal nanoparticles and tested on the non-oxidative dehydrogenation of isobutane at 550 °C (see **Figure 1**).

Table 1- Specific BET surface area, chemical analysis by ICP and CHN+O, and average crystallite size by the Scherrer equation for the different fresh catalytic systems.

Catalyst	S_{BET} / $m^2 \cdot g^{-1}$	V_T / $cm^3 \cdot g^{-1}$	ICP and CHN+O / at. %						XRD crystallite size / nm		
			Fe	Ti , K	C	O	N	H	γ-Fe_2O_3	Fe	Fe_3C
Fe/C_{BTC}	257	0.27	11.1	0	46.9	17.6	0.2	24.2	4.9	55	21
$K/Fe/C_{BTC}$	256	0.28	11.2	0.7(K)	46.1	17.5	0.2	24.3	5.2	40	20
$Fe/C_{MIL-100}$	214	0.15	13.2	0	45.4	17.8	0.1	23.5	n.d	98	65
$TiFe/C_{MUV-101}$	263	0.19	9.2	5.5(Ti)	34.5	25.2	0.7	24.9	4.5	48	n.d.

Both the as-prepared and spent catalysts were characterized by PXRD, XPS, PDF, ICP-OES and CHNS+O to determine the physicochemical properties of the materials and the active phases involved on the catalytic activity. The combined information obtained of them shows (i) the undesirable effect of metallic iron in the catalytic performance, highly active in secondary reactions as cracking and coke formation; (ii) the irrelevance of iron carbide as catalytic site in the reaction, however contributing to coke formation; and (iii) the desirable presence of Fe^{2+} on surface under reaction conditions. Moreover, both the promotion with potassium and the incorporation of titanium into the active iron phase improved the catalytic performance. While potassium is well known to improve the selectivity in iron-catalyzed dehydrogenation reactions, the unprecedented effect of titanium in the stabilization of a nanometric titanomaghemite phase, even at the reductive

reaction conditions, resulted in a highly active and selective catalyst for several hours on stream with an outstanding resistance to coke formation.

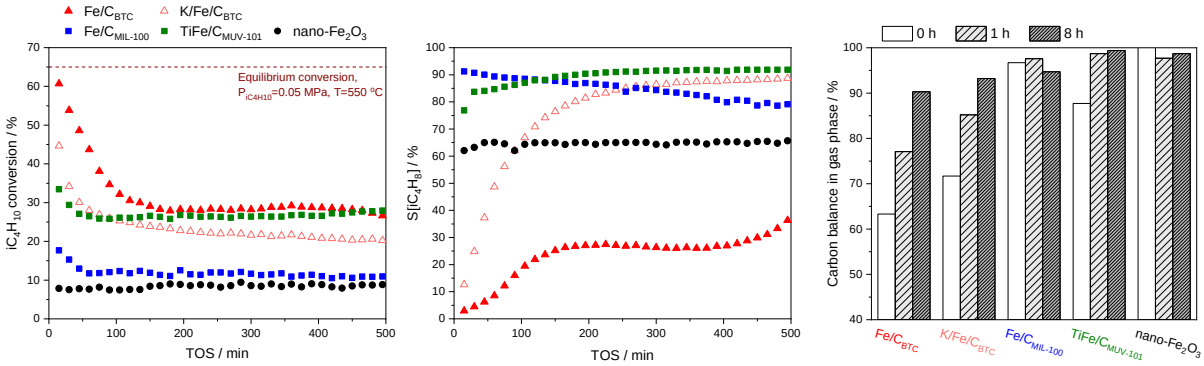


Figure 1- Catalytic performance of the Fe-based systems: isobutane conversion (a), selectivity to isobutylene (b) and carbon balance (c).

SECAT 2021 Nuevos Retos de la Catálisis en Química, Medio ambiente y Energía
VALENCIA
18-20 OCTUBRE 2021

CO-077

DESARROLLO DE CATALIZADORES BASADOS EN CARBURO DE MOLIBDENO SOPORTADOS EN NANOFIBRAS DE CARBONO PARA LA HDO DE BIOACEITES

Tema: T4. Transformación de hidrocarburos: petroleoquímica, biomasa y gas natural.

J. L. Pinilla[1], J. Gracia[1], E. Ochoa[1], D. Torres[1], J. Remón[1], I. Suelves[1]
1 Instituto de Carboquímica-CSIC: C/Miguel Luesma Castán, 4; 50.018, Zaragoza.
e-mail del autor principal: jlpinilla@icb.csic.es

La producción directa de biocombustibles a partir de biomasa lignocelulósica es crucial para reducir la dependencia de los combustibles fósiles y hacer realidad el concepto de biorrefinería. Sin embargo, el bio-aceite obtenido a partir de la pirólisis de biomasa tiene un alto contenido en compuestos oxigenados, lo que dificulta su uso directo como biocombustible. La hidrodesoxigenación catalítica (HDO) permite eliminar los grupos oxigenados de los bio-aceites bajo una atmósfera de alta presión de H_2 y temperaturas moderadas. Dependiendo de las condiciones utilizadas, el líquido mejorado producido podría utilizarse como biocombustible líquido y/o como fuente de compuestos aromáticos. La investigación en el desarrollo de tecnologías relacionadas con un uso más eficiente de los recursos lignocelulósicos es un nicho interesante para el uso de catalizadores soportados en nanofibras de carbono (NFC). Las NFC, debido a sus propiedades excepcionales, pueden facilitar el desarrollo de catalizadores que sean activos, selectivos y estables en condiciones de reacción relevantes para procesos de biorefinería.

En este trabajo, presentamos la mejora de líquidos de pirólisis mediante HDO y un novedoso sistema catalítico basado en carburos de Mo soportados en nanofibras de carbono (Mo_2C/NFC). Se han estudiado los principales parámetros que afectan la formación de la fase carburo: características físico-químicas del soporte, temperatura, tiempo y velocidad de calentamiento del proceso de carborreducción. Se determinó la dependencia entre la actividad catalítica del catalizador y las condiciones utilizadas en la carborreducción: rampas de calentamiento bajas (1 ^{0}C/min) y una temperatura final de 750 °C promovieron la formación de cristales de Mo_2C de ~ 11 nm bien dispersos en la superficie de las NFC (Figura 1a), resultando en un comportamiento óptimo en el HDO del guayacol (compuesto modelo de bio-aceite) en un reactor tipo discontinuo. Además, se estudió la influencia del tiempo de carborreducción, mostrando la relación entre la superficie de Mo_2C y el rendimiento a productos desoxigenados, así como el impacto negativo del uso de tiempos de carborreducción prolongados, que resultaban en la gasificación excesiva del soporte. La optimización del proceso utilizando un bio-aceite real en el reactor discontinuo mostró que es posible adaptar los productos deseados seleccionando cuidadosamente las condiciones de operación (temperatura, tiempo, presión de H_2 y relación catalizador/bio-aceite) para obtener, ya sea un bio-aceite con propiedades combustibles mejoradas (30 MJ/kg) o un producto líquido con alto contenido en compuestos fenólicos.

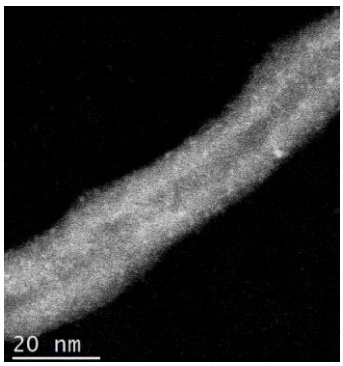


Figura 1. Imagen TEM del catalizador Mo_2C/NFC carborreducido a 750 ºC y 1 ºC/min.

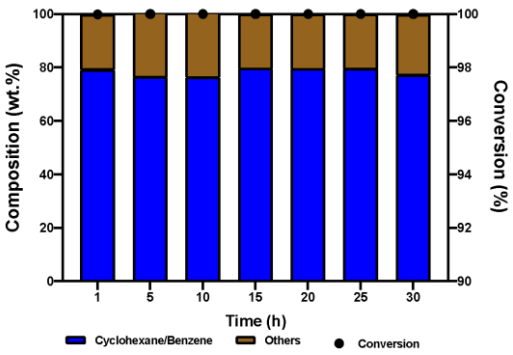


Figura 2. Resultados de experimentos de larga duración en la HDO de guayacol. 350 ºC, 75 bar H_2.

Por último, se evaluó la estabilidad del catalizador Mo_2C/NFC a tiempos largos de operación en un reactor de lecho percolado en continuo, primero con guayacol como compuesto modelo, y posteriormente usando un bio-aceite real procedente de la pirolisis de madera de pino. La selección de las condiciones de operación (presión H_2, temperatura y velocidad espacial) fueron determinantes para obtener una actividad catalítica constante durante largos tiempos de operación (Figura 2). De este modo se demuestra la viabilidad de la producción sostenible de biocombustibles y productos químicos a partir de bio-aceites lignocelulósicos utilizando catalizadores de Mo_2C soportados en NFC.

Sesión Posters 1
Lunes 18/10/2021 Hora: 18:00h – 19:00h (Hall Paraninfo)

P-001

SÍNTESIS E INMOVILIZACIÓN DE CLÚSTERES DE ORO EN SÍLICE MESOPOROSA SBA-15 PARA APLICACIONES CATALÍTICAS

Tema: T1. Preparación de catalizadores.

R. Delgado-García[1], J. Agúndez[1], R. de la Serna Valdés[1], C. Márquez-Álvarez[1], A. Mayoral[2], J. Pérez-Pariente[1]
1 Instituto de Catálisis y Petroleoquímica CSIC (ICP-CSIC) C/ Marie Curie, 2 – CP 28049 Madrid, España +34 915 85 48 00
2 Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragon CSIC-Universidad de Zaragoza (INMA-CSIC-UniZar) C/ Pedro Cerbuna, 12 – CP 50009 Zaragoza, España +34 976 76 28 61
jperez@icp.csic.es

Procedimiento experimental

Se sintetizaron clústeres de oro (d < 1nm) siguiendo un procedimiento de dos fases líquidas basado en una receta del siglo XVIII. Para ello, se puso en contacto una disolución de oro en agua regia (HNO_3/NH_4Cl 4:1 en masa) con aceite esencial de romero. A los 3 y 8 días se tomaron extractos de la fase orgánica que fueron diluidos en etanol. A las disoluciones resultantes se agregó bajo agitación un soporte de sílice mesoporosa SBA-15 de canal corto, que previamente había sido funcionalizada con grupos tiol (SBA-15S-SH) mediante un tratamiento post-síntesis con 3-mercaptopropitrimetoxisilano. Una vez impregnados los soportes con los clústeres de oro (Au@SBA-15S-SH), se lavaron con etanol, se filtraron y desecaron.

La actividad catalítica de los materiales con oro se testeó con la reacción de oxidación de ciclohexeno en fase líquida con burbujeo de oxígeno a 65 ºC utilizando tolueno como disolvente. Se emplearon diferentes condiciones de reacción como son: (i) en presencia o ausencia de iniciador ter-butil hidroperóxido (TBHP); o (ii) en presencia o ausencia de luz. La evolución de la reacción se estudió mediante cromatografía de gases, detectándose como principales productos el epóxido que proviene de la oxidación del doble enlace y el diol resultante de su hidrólisis, y el hidroperóxido de ciclohexenil, la ciclohexenona y el ciclohexenol que provienen de la oxidación alílica del ciclohexeno.

Resultados y discusión

Los catalizadores Au@SBA-15S-SH fueron caracterizados con las siguientes técnicas: (i) difracción de rayos X de bajo ángulo, donde se observó un pico intenso a 2θ = 0,9 º característico de la estructura mesoporosa SBA-15; (ii) análisis químico, que reveló un contenido de oro del 2,7 % para la muestra de 3 días, que disminuye hasta 0,3 % para la de 8 días, y un contenido de azufre de 1,3 %. (iii) espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis, observándose en los correspondientes espectros una banda de absorción a 350 nm propia de clústeres de oro cuya intensidad disminuye con el contenido de metal, pero no se observa la banda de resonancia de plasmón superficial a 530 nm característica de las nanopartículas de oro (AuNps). Esta banda solo se detecta en los catalizadores después de que han sido usados en la reacción, a la vez que desaparece la de 350 nm; (iv) La adsorción-desorción de nitrógeno muestra que el área BET y el volumen de poro disminuyen ligeramente tras la impregnación con oro, siendo el dp en todos los casos de 8,3 nm; (v) microscopía electrónica de transmisión TEM, donde se detectaron átomos de oro aislados y pequeños clústeres de átomos de oro con un tamaño aproximado de 1 nm. El espectro XPS de la muestra funcionalizada con los grupos tiol muestra un único pico característico de S 2p a BE = 163,3 eV. Sin embargo, en los espectros de las muestras preparadas a 3 y 8 días se observa además de esa señal otra a BE = 168,5 eV que corresponde a especies de azufre oxidadas, $-SO^{3-}$, cuya intensidad es alrededor del 60% del total de la señal de S 2p, lo que evidencia que la mayor parte de los grupos tiol se oxidan en contacto con el aceite esencial que contiene oro durante el proceso de inmovilización del metal. La señal del Au 4f7/2 del espectro XPS aparece a BE = 84,6 y 84,9 eV para las muestras de 3 d y 8 d, respectivamente, consistente con la presencia de clústeres de átomos de oro pero no de AuNPs, en consonancia con los espectros de UV-Vis.

La actividad catalítica en presencia de iniciador TBHP y de luz ambiental aumenta con el contenido de oro, alcanzándose conversiones cercanas al 50% de ciclohexeno a partir de las 28h en la muestra de 3 días. Al repetir las reacciones sin TBHP, la conversión cae considerablemente (30% de conversión a las 28h para la muestra de 3 días), siendo en esas condiciones solo ligeramente superior a la del soporte sin oro SBA-15S-SH. La influencia de la luz resulta notable en este experimento, observándose que la conversión en la muestra de 3 días baja hasta el 25% a las 8 horas cuando se realiza en completa oscuridad. Esta diferencia de conversión en función de la luz

puede reflejar la acción del plasmón superficial de los clústeres de oro sobre la actividad del catalizador, aunque hay que tener en cuenta que los catalizadores frescos no contienen AuNPs. Se ha observado asimismo que la selectividad en la reacción de oxidación es, en orden decreciente, enona, enol, hidroperóxido, epóxido y diol, independientemente de la acción de la luz o el TBHP.

Agradecimientos
Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades por el proyecto PID2019-107968RB-I00.

P-003

FABRICACIÓN DE MONOLITOS METÁLICOS TIPO *HONEYCOMB* MEDIANTE IMPRESIÓN 3D. APLICACIÓN EN LA REACCIÓN DE REFORMADO SECO DE METANO.

Tema: T1. Preparación de catalizadores.

F. Agueniou[1], H. Vidal[1], J. López[1], J.C. Hernández[1], M.A. Cauqui[1], F.J. Botana[1], J.J. Calvino[1], V.V. Galvita[2], J.M. Gatica[1]

1 Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Universidad de Cádiz, 11510 Puerto Real, España

2 Laboratory for Chemical Technology, Ghent University, Technologiepark 914, B-9052, Ghent, Bélgica

miguelangel.cauqui@uca.es

Se obtuvieron monolitos *honeycomb* (230 cpsi) de acero inoxidable por impresión 3D y se utilizaron como catalizadores en sí mismos y como soportes de un catalizador de Ni/CeO_2-ZrO_2 incorporado usando la técnica de *washcoating*. Los sistemas estructurados resultantes se caracterizaron mediante fluorescencia de rayos X (FRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) con análisis EDS, y reducción térmica programada empleando hidrógeno, y se ensayaron en la reacción de reformado seco de metano en el intervalo de temperaturas 750-900 ºC.

Los monolitos metálicos desnudos, esto es sin el catalizador de níquel depositado, mostraron una actividad significativa a 900 ºC (Figura 1). Esta actividad se relacionó con el contenido inicial de níquel del acero inoxidable empleado para la fabricación de los monolitos metálicos de acuerdo con la caracterización realizada por FRX y SEM-EDS. Tras la incorporación del catalizador de Ni/CeO_2-ZrO_2 se obtuvieron conversiones de CO_2 y CH_4 mucho más elevadas, competitivas frente a sistemas similares basados en monolitos comerciales de cordierita, requiriendo además un menor tiempo de activación que estos últimos gracias a la mejora en la transferencia de calor. Merecen igualmente destacarse los resultados obtenidos en términos de estabilidad en experimentos de larga duración, sin duda una de los principales retos para el desarrollo del reformado seco de metano a nivel industrial.

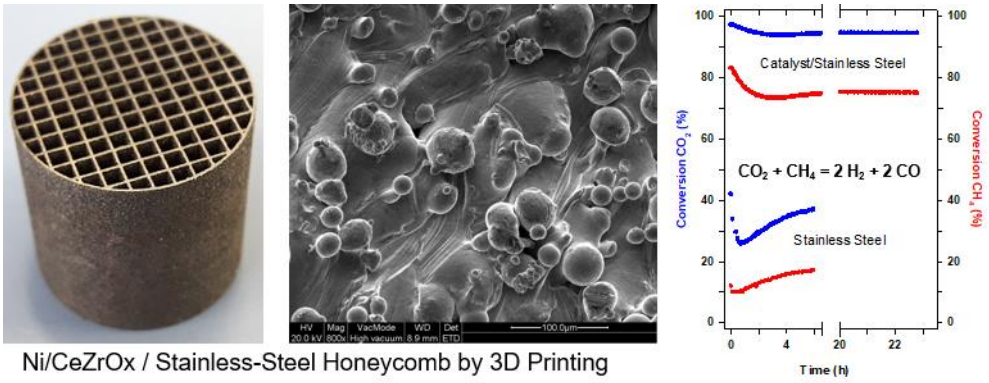


Figura 1. Fotografía de monolito *honeycomb* metálico fabricado por impresión 3D, imagen SEM de una zona de su superficie que muestra la rugosidad de ésta, y evolución con el tiempo de la conversión de reactivos en la reacción de reformado seco de metano para las muestras indicadas, operando a 900 ^{0}C, con una mezcla CH_4:CO_2 1:1 y una velocidad espacial (WHSV) de 115 L g^{-1} h^{-1}.

Los resultados obtenidos sugieren que la aproximación propuesta podría tener un gran potencial no sólo en el reformado seco de metano sino también en otros procesos catalíticos, a través de la optimización de variables de la metodología de impresión 3D tales como el material metálico de partida o la geometría de celda del monolito.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del Ministerio de Economía y Competitividad de España/Programa FEDER de la UE (Proyecto MAT2017-87579-R) y de la Junta de Andalucía (grupos FQM 110 y FQM-334), y del IMEYMAT (proyecto MEMOCAT-3D). También a los SC-ICyT de la Universidad de Cádiz por el uso de sus instalaciones para las medidas de FRX y SEM-EDS,

P-004

ASSEMBLED NANOCELLULOSE AS STRUCTURED CATALYST FOR ACID CATALYSED REACTION

Tema: T1. Preparación de catalizadores.

L. Güemes[1], J.M. González-Domínguez[1], E. Garcia-Bordejé[1], W.K. Maser[1], A.M. Benito[1], E. Pires[2]

[1] Instituto de Carboquímica, ICB-CSIC, Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza.
[2] Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea, ISQCH, Facultad de Ciencias, C.S.I.C. - Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza.
lguemescalvo@gmail.com

Porous carbon materials with hierarchical structure are highly desired for catalytic applications. Commonly, they are prepared by carbonizing a bulk biomass source, controlling the pyrolysis conditions. However, considering the use of nanocrystalline cellulose (NCC) as a building block for its further bottom-up assembly into porous scaffolds, more degrees of freedom to tailor the final porous architecture are allowed. Within this framework, this work proposes to study the NCC self-assembly, aiming for the preparation of fully functional acid catalysts. Hence, a microcrystalline cellulose (MCC) source has been hydrolysed in such a controlled way that results in the selective degradation of the amorphous regions, leaving the nanocrystalline domains intact. The resulting aqueous metastable suspensions of cellulose nanocrystals have been self-assembled into hydrogels. These have been turned into aerogels and subsequently pyrolyzed. A final step was carried out to sulfonate the pyrolized monoliths, rendering porous carbons with anchored sulfonic groups, and therefore emerging as an interesting and greener alternative to homogeneous Brønsted acid catalysts.

Methodology

NCC was extracted hydrolysing a MCC source from cotton linters through an in-house method developed in our laboratories. The process was optimized to either extract the crystalline cellulose in its native form (type I allomorph), or reconvert the former structure into the so-called type II allomorph, and subsequently extract it as NCC. To prepare the porous ensembles, the NCC suspensions were treated at high temperature in an autoclave, leading to the gelation of the colloids. These hydrogels were unidirectionally frozen and subsequently dried. To convert the 3D porous cellulosic structure into a stable π-based carbon one, by means of C sp^2 re-hybridization and heteroatoms loss, the obtained aerogels were carbonised in a horizontal reactor coupled to a refractory furnace at 400 ºC. All the experiments were carried out under an inert atmosphere of nitrogen, and using a heating rate of 10 ºC/min. To graft sulfonic groups into those carbons, a direct sulfonation with an excess of concentrated H_2SO_4 under reflux was performed (150 ºC, 15 h). And finally, as a proof of concept, a sulfonated monolith was tested as catalyst in the synthesis of solketal. The catalytic performance was evaluated following a batch reaction (acetone: glycerol ratio of 7:1, 1 wt% of the catalyst (sulfonated NCC monolith) and 15 wt% of 1-methylnaphtalene (gas chromatography internal standard) with respect of glycerol). The solketal synthesis was followed by gas chromatography.

Results

The versatility of NCC to be used as building blocks for the production of porous materials has been demonstrated. Arising from the different aspect ratio and amount of sulphate-ester groups, the conditions to attain self-standing hydrogels were different depending on the NCC allomorph (type I or type II). Besides, it was found that freeze-drying does not preserve the former hydrogel structure, as the growing of ice crystals, which are eventually sublimated, determines the final architecture. Hence, looking forward to employ the NCC monoliths in the synthesis of solketal (**Fig.1**), with a view to promote the organic molecules flowing through, the porous structures were driven towards higher degrees of controlled anisotropy, by performing unidirectional freezing. Finally, the catalytic activity of the NCC sulfonated carbon was clearly demonstrated, two consecutive cycles were performed, providing yields of solketal of 92.3% and 86.4%, respectively, after 4 hours, indicating that the activity was almost totally recovered.

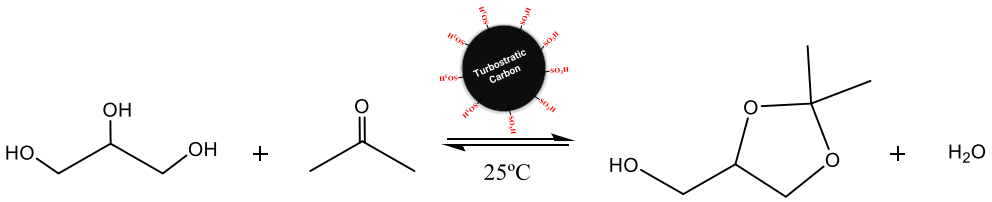


Figure 1. Reaction for the production of solketal.

P-005

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SUPPORTED (CO,RU)O_X OXO-CLUSTERS AS CATALYSTS FOR SELECTIVE OXIDATION REACTIONS

Tema: T1. Preparación de catalizadores.

W. Henao[1], S. Gutierrez-Tarriño[1], G. Agostini[2], P. Oña-Burgos[1,*], G. Prieto[1,*]
1 Instituto de Tecnología Química (ITQ), CSIC-UPV, Av. Los Naranjos s/n 46022, Valencia, Spain.
2 ALBA-CELLS Synchrotron Light Facility, Carrer de la Llum 2-26, 08290, Cerdanyola del Vallès, Barcelona, Spain
** wahensie@doctor.upv.es*

Supported subnanometric metal clusters have been shown to provide outstanding performance in various catalytic processes compared to their bulk analogs, as in these structures essentially all metal atoms are exposed to interaction with the gas reactants. High coordination-deficiency endows surface atoms with unusual electronic properties that favor reactant activation under milder operating conditions, which is particularly desirable for selective oxidation reactions. The use of ligand-protected metal clusters holds exceptional promise towards the design of catalytic systems with fine atomic precision. However, one major challenge lays in the control of the nuclearity of the clusters upon ligands removal during the activation step. In this work, we have developed a versatile method to disperse, trap and stabilize well-defined metal oxo-clusters within a silica matrix of tailored porosity at the micro-mesopore boundary via a sol-gel route.

The molecular cluster precursors consist of organometallic $[Co_4O_4]L_n$ and $Ru[Co_3O_4]L_n$ complexes with a cubane geometry, protected by benzoate and ethyl isonicotinate ligands, as depicted in the inset to Fig.1a. The clusters were deposited on a SiO_2 carrier by *in situ* assembling the support from the tetramethylorthosilicate(TMOS) alkoxide precursor in a methanolic suspension of the complexes using F^- anions as sol-gel catalyst at room temperature and neutral pH. The obtained $[(Co,Ru)O_x]L_n@SiO_2$ composite materials were activated under oxidative thermal treatment in air to remove the protective organic ligands (L_n). Ligand decomposition, as monitored by TGA, occurred at ca. 325 ºC (Fig. 1b). Raman analysis conducted at different temperatures demonstrates the high sensitivity of the structural evolution of the $[Co_4O_4]L_n$ oxo-cubanes when are subjected to oxidative thermal activation (Fig. 1c). While the pristine structure of the oxo-cubane was retained up to 200 ºC, a dramatic change in the Raman signal of the supported $[Co_4O_4]L_n@SiO_2$ material was observed at 400 ºC evolving to a characteristic spectrum of a spinel-like Co_3O_4 structure. As a strategy to prevent the formation of metal-support compounds, e.g. metal silicates, during the oxidative de-ligation of the oxo-clusters, surface silanol groups on the $[Co_4O_4]L_n@SiO_2$ composite were grafted with highly thermally stable phenylsilane groups prior to thermal activation. Raman analysis indicates that the characteristic bond vibrations of the phenylsilane and of the spinel-like Co_3O_4 structure remain in the material after thermal treatment at 400 ºC. At this point, unraveling changes in the nuclearity of metal oxo-clusters as a function of factors such as (i) cluster composition, (iii) activation temperature and (iii) surface functionalization of the SiO_2 matrix is addressed in this contribution to enable a rational design of atomically-precise, sub-nanometric metal cluster catalysts.

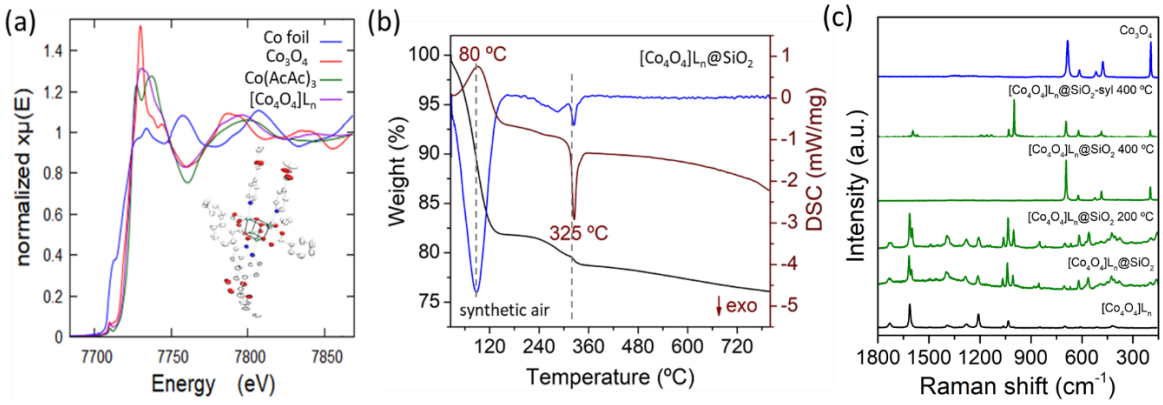


Figure 1. (a) Normalized XANES spectra recorded at the Co K edge of the $[Co_4O_4]L_n$ oxo-cubane and some standard oxides for comparison (CLÆSS, ALBA synchrotron facility). Inset: solid-state molecular structure of $[Co_4O_4]L_n$ obtained by single-crystal x-ray diffraction; Gray: C, blue: N, red: O, Green: Co, H atoms are omitted for clarity. **(b)** Dynamic TGA-DSC analysis in air flow of the $[Co_4O_4]L_n@SiO_2$ composite. **(c)** Raman spectra of the $[Co_4O_4]L_n@SiO_2$ catalysts measured after oxidative thermal activation conducted at different temperatures.

Acknowledgments
Funding by the Spanish Ministry of Innovation through project RTI2018-096399-A-100 is gratefully acknowledged.

P-006

POST-SYNTHESIS TREATMENT OF HIGH-SILICA NANOZEOLITE BETA WITH CATIONIC SURFACTANTS FOR ENHANCING MESOPOROSITY

Tema: T1. Preparación de catalizadores.

F. Z. Chaida-Chenni[1], M. S. Grande Casas[2], F. Belhadj[1,3], R. Hamacha[1], J. Pérez-Pariente[2]
1 Laboratoire de Chimie des Matériaux, Université Oran1, BP, 1524, El-Mnaouer Oran, Algeria
2 Instituto de Catálisis y Petroleoquímica(ICP-CSIC) C/ Marie Curie, 2 – CP 28049 Madrid, Spain
3 Department of Materials Engineering, USTO University, Oran, Algeria.
jperez@icp.csic.es

Motivation and experimental procedure

In previous studies, it has been shown that the treatment of commercial zeolite Beta (Si/Al = 19) with the cationic surfactant hexadecyltrimethylammonium bromide (CTABr) in NaOH or NH_4OH solutions led to the development of well-defined intracrystalline mesoporosity. As a continuation of this work, we have explored here the mesostructuring process for high silica and small crystal size zeolite Beta. For this purpose, zeolite Beta samples with Si/Al = 25 and 50 and crystal size < 100 nm were synthesized from Na-free gels by using tetraethylammonium hydroxide (TEAOH) as OSDA and fumed silica and Al foil as silica and aluminium sources, respectively. Gels with molar composition $100SiO_2$:xAl_2O_3:54TEAOH:1500 H_2O (x= 1; 2) were heated statically at 140 ºC for 6 h. The resulting solids were calcined in air at 550 ºC for 6 h. The calcined samples were treated with NaOH or NH_4OH solutions containing CTABr at 80 ºC or 150 ºC, respectively. The solid products were calcined under N_2 (1 h) and then air (6 h) at 550 ºC. The calcined NaOH/CTA treated samples were converted to the protonic form by ion exchange with a NH_4NO_3 solution followed by calcination in air at 550 ºC. The isomerization/disproportionation of m-xylene was used as acid-catalyzed test reaction. It was carried out in a glass fixed-bed reactor at 350 ºC, and the products analyzed by GC.

Results and discussion

XRD of the as-made parent materials for both Si/Al ratios show the pattern characteristic of highly crystalline zeolite Beta where no impurities were detected. Crystallite size was in the range 50-80 nm. For the CTA-treated samples, the crystallinity remains unaffected if ammonia solution is used, but it decreases for the samples treated in NaOH, this effect being more pronounced for the sample with Si/Al = 50. In the low-angle region (2θ< 7º) of the XRD pattern a broad signal of low intensity is found at 2θ = 1.3 º for the calcined parent sample of Si/Al = 25, while no signal was present for the sample with the lowest Al content, and no changes in both cases after the NaOH/CTA treatment were found. However, a broad signal of very low intensity is discernible at 2θ = 1.7 º for the two NH_4OH/CTA materials. TGA shows the incorporation of surfactant in all the CTA-treated samples. Changes in the pore volume and surface area determined by N_2 adsorption were found after the CTA treatment whose nature is a function of the Al content of the parent zeolite. For sample with Si/Al = 25, micropore volume decreases from 0.19 $cm^3.g^{-1}$ to 0.11 $cm^3.g^{-1}$, while the mesopore surface area increases from 252 to 490 $m^2.g^{-1}$ for the NaOH/CTA sample. The isotherm of the NH_4OH/CTA sample shows additional mesoporosity detected at relative pressure around 0.35, corresponding to new pores centered at 3 nm, and at the same time the total pore volume increases but the micropore volume decreases to 0.15 $cm^3.g^{-1}$. For Si/Al = 50, marginal changes of porosity and surface are observed for the NaOH/CTA sample, while the treatment with NH_4OH/CTA leads to effects like those described for the parent zeolite richer in Al. These results suggest that most probably intracrystalline mesopores of 3 nm in diameter have been produced by the CTA treatment in presence of ammonia, although it cannot be excluded the formation of some mesoporous material that would be mixed with the zeolite crystals. It can be also concluded that these two parent Al-poor zeolites are less prone toward the formation of intracrystalline mesopores than the one of Si/Al = 19 previously described.

For sample with Si/Al = 25, the CTA treatment slightly decreases the activity in the m-xylene transformation, while the para/ortho ratio (p/o) decreases from 1.3 for the parent zeolite to 1.1 for the NaOH/CTA material, while the i/d ratio increases from 1.5 to 2.9. These selectivity results probably reflect changes in the relative fraction of active centers located at the external surface, but most probably are also affected by variations in the Si/Al ratio. For the Si/Al = 50 samples, the CTA treatment strongly decreases the activity, while the p/o selectivity remains unchanged, and the i/d decreases from 4.3 for the parent zeolite to 3.5 for the one treated in ammonia/CTA.

Acknowledgement
F. Z. Ch-Ch and H. R. acknowledge financial support from University Oran1. Spanish Ministry of Science, Innovation and Universities is acknowledged for funding through project PID019-107968RB-I00.

P-007

SYNTHESIS OF TI-PMO CATALYSTS AND APPLICATION IN EPOXIDATION OF CYCLOHEXENE AND VERNONIA OIL

Tema: T1. Preparación de catalizadores.

C. Márquez-Álvarez [1], Y. Awoke[2,3], Y. Chebude[2], and I. Díaz[1]
[1] *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, c/ Marie Curie 2, 28049 Madrid, Spain*
[2] *Chemistry Department, Addis Ababa University, Addis Ababa, Ethiopia*
[3] *Chemistry Department, Assosa University, Assosa, Ethiopia*
idiaz@icp.csic.es

The aim of this study is to obtain Ti-containing Periodic Mesoporous Organosilica (PMO) materials with catalytic activity in epoxidation reactions. In the direct synthesis route (co-condensation), titanocene dichloride is more efficient than Ti(IV) isopropoxide yielding an optimum of 0.6 wt% Ti incorporation without formation of anatase or other inactive Ti species. Catalysts with relatively high amount of isolated Ti(IV) sites (2 wt%), free from anatase species, have been achieved by grafting method. Conventional synthesis using Pluronic P123 surfactant as template yields long fiber morphology even in the direct synthesis with Ti incorporation. The co-condensation method allows using expanders such as TIPB obtaining in one step large pore size Ti-PMO-L with 8.5 nm pore size and approximately 1 wt% of isolated Ti(IV) sites. Surfactant Pluronic PE104 with slightly less hydrophobic character is less efficient in maintaining the hexagonal pore structure during incorporation of titanium in a co-condensation process, most probably due to the hydrophobic interactions between the Ti source and micelles, which disturb the self-assembling process. Despite these interactions, highly ordered Ti-PMO-S with plate-like morphology could be obtained with less than 1wt% Ti content, pore sizes around 6 nm, and short diffusion paths.
These materials were tested as catalysts for epoxidation of cyclohexene with an optimum conversion rate of 30.5 % and high epoxide selectivity (93.8 %). Ti-PMO-S, with shorter mesopore channels, showed better catalytic performance in epoxidation of cyclohexene compared to Ti-PMO-L with long fiber particle morphology. This better performance is due to improved accessibility of Ti sites due to the short channel length of plate-like particles of Ti-PMO-S, combined with the presence of more isolated Ti(IV) sites, as a result of a more efficient dispersion in the self-assembling process of Pluronic PE104, titanocene dichloride and 1,2-Bis(triethoxysilyl)ethane employed as Si source in PMOs. The interface in this direct synthesis may be governed by hydrophobic forces in which Ti sites remain separated upon surfactant removal. Finally, Ti-grafted on PMO materials with fiber particle morphology have better catalytic performance, with higher cyclohexene conversion and epoxide selectivity than their corresponding Ti-PMO-L materials synthesized by co-condensation.
Selected Ti-PMO materials were also effective for the epoxidation of vernonia oil, a naturally epoxidized triglyceride, using tert-butyl hydroperoxide as an oxidant. Ti-grafted PMO material with larger average pore diameter has better catalytic performance in epoxidation of vernonia oil than the same type of material with smaller average pore diameter.

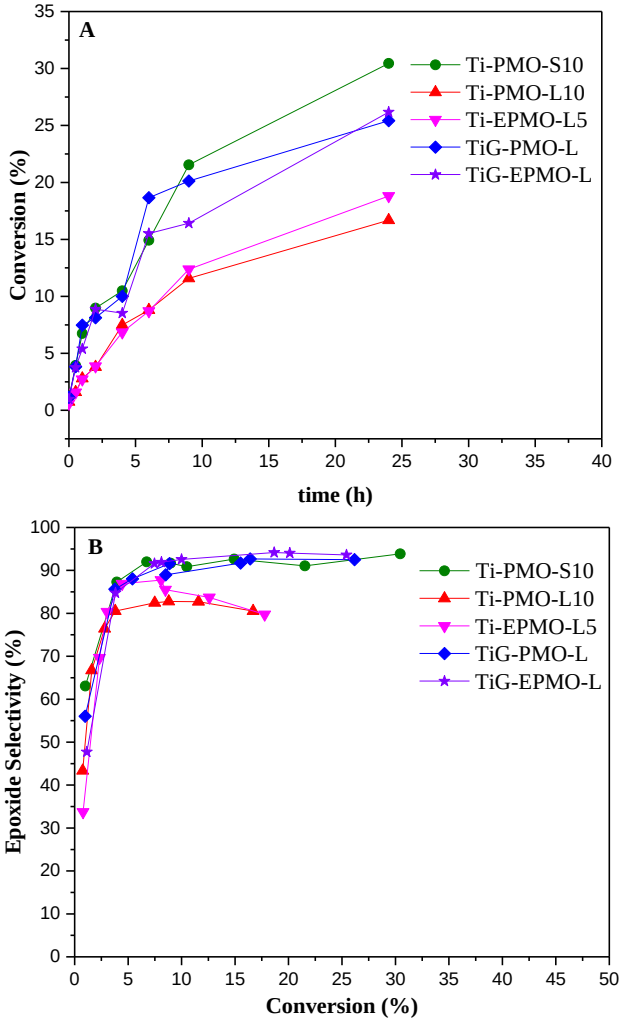


Figure 1 - (A) Reaction kinetics of cyclohexene epoxidation and (B) epoxide selectivity in the presence of selected Ti-PMO catalysts under anhydrous conditions.

Acknowledgements
This work was supported by the Spanish Cooperation Agency AECID INNOVACION (2020/ACDE/000373) and CSIC I-COOPA-2019 (COOPA20376).

P-008

TAILORING LEWIS/BRØNSTED ACID PROPERTIES OF MOF NODES *VIA* HYDROTHERMAL AND SOLVOTHERMAL SYNTHESIS: SIMPLE APPROACH WITH EXCEPTIONAL CATALYTIC IMPLICATIONS

Tema: T1. Preparación de catalizadores.

S. Rojas-Buzo,[1] B. Bohigues,[1] C. W. Lopes,[2] D. M. Meira,[34] M. Boronat,[1] M. Moliner[1] and A. Corma[1]

1 Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València – Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Av. de los Naranjos, s/n, 46022 Valencia, Spain.
2 Institute of Chemistry, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brazil.
3 CLS@APS, Advanced Photon Source, Argonne National Laboratory, 9700 S. Cass Avenue, Argonne, IL 60439, USA.
4 Canadian Light Source Inc., 44 Innovation Boulevard, Saskatoon, Saskatchewan S7N 2V3, Canada.
benjaminbohigues@gmail.com

Metal-Organic Frameworks (MOFs) are microporous crystalline materials, whose framework is formed by inorganic metallic nodes connected through organic ligands. The high chemical tunability of both components enables the rational design of these materials for selective catalytic applications based on unique structure-activity relationships. The Lewis/ Brønsted catalytic properties of the Metal-Organic Framewoks (MOF) nodes can be tuned by simply controlling the solvent employed in the synthetic procedure.

In this work, we demonstrate that the hydrothermal synthesis of MOFs, in particular Hf-MOF-808, could not only be considered as a green approach to prepare MOFs, but also a plausible and simple synthesis methodology to *in situ* generate Brønsted acid sites in the metal nodes during the synthetic procedure. Furthermore, we will show that the Lewis/Brønsted acid properties of Hf-MOF-808 materials can be easily controlled by performing their preparation via modulated solvothermal or hydrothermal synthesis.

The different nature of the acid sites generated with each synthesis procedure has been revealed by FTIR and ^{31}P MAS NMR spectroscopies using labelled acetonitrile (CD_3CN) and trimethyl phosphine oxide (TMPO) as probe molecules, respectively, combined with DFT calculations. In addition, XAS spectroscopy has been employed to unravel the electronic properties of the Hf clusters in the two Hf-MOF-808 samples. Finally, the two resultant Hf-MOF-808 materials have been applied in different target reactions requiring Lewis and/or Brønsted acidities, such as the Meerwein-Ponndorf-Verley, the epoxide ring-opening and the α-pinene oxide isomerization, giving clear differences in activity and product selectivity.

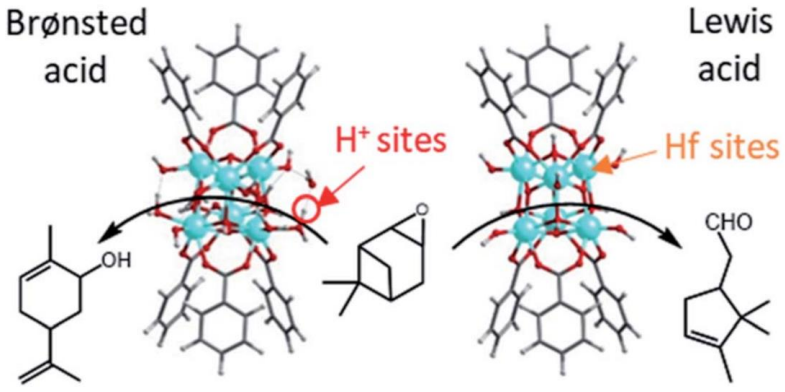


Figure 1- Tailoring Lewis/Brønsted acid properties of MOF nodes by different type of synthesis and their catalytic implications.

P-009

SEED DIRECT GROWTH METHOD TO OBTAIN CE-MWW-TYPE ZEOLITES LIKE PROMISING SOLID CATALYSTS

Tema: T1. Preparación de catalizadores.

C. Esteban[1] , **U. Díaz**[1]
[1]*Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los Naranjos s/n, E-46022 Valencia, Spain.*
cestbar1@itq.upv.es

Due to increasing environmental concerns, the development of sustainable and efficient chemical processes is one of the highest priorities in contemporary society. The use of heterogeneous catalyst with multi-active sites and reusable capability of performing such processes in a single step could avoid the isolation of intermediates as well as the recovery and disposal of by-products and solvents. Zeolites are the most widely studied and used solids, both in gas separation processes and as catalysts in fine chemical processes due to their high catalytic activity and shape selectivity. Their functionality can be modified through the incorporation of atoms, such as transition metals or lanthanides, both in their framework or interlaminar space generating new catalytically active sites.
In recent years, several studies have been performed on the usage of Cerium as a catalyst in organic reactions due to its acid-base and redox properties either in the presence of other transition metals or by itself. These properties enhance the activation of organic molecules and allow to increase selectivity. Therefore, this element has been seen as key to improve catalytic activity and processes yields.
In this work we report a simple synthesis strategy, based on seed direct growth method, to obtain a new multiple active sites MWW-structures materials with different Cerium contents. The different materials have been characterized by PXRD, HRTEM and chemical analysis, allowing to confirm the presence of Ce on the final materials.
It is therefore believed by the authors that the materials under study are promising catalysts, particularly in organic reactions, that would help to develop processes with high yields of conversion.

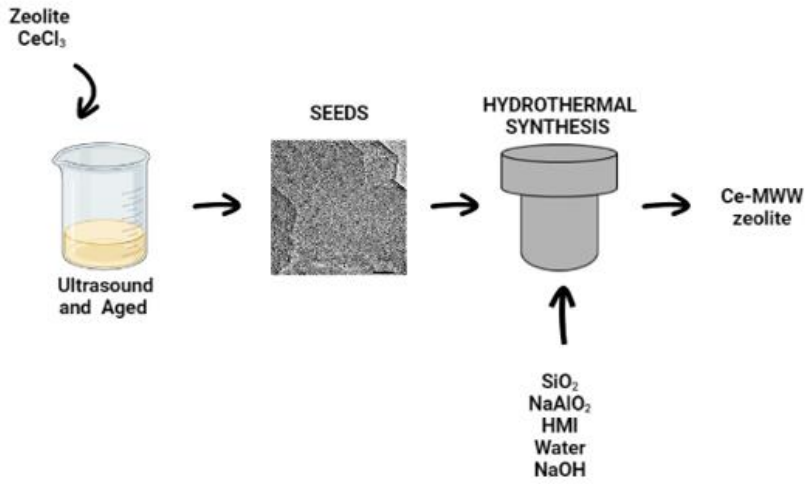


Figure 1. Synthesis procedure based on hydrothermal synthesis to obtain Ce-MWW Zeolite

Acknowledgments
The authors are grateful for financial support for Spanish Ministry (project PID2020-112590GB-C21). C. Esteban has been partially supported by the Spanish Government by FPI pre-doctoral scholarship number PRE2019-089547 under project SEV-2016-0683-19-3.

P-010

ASSESSMENT OF THE CATALYTIC ACTIVITY OF SAO MATERIALS IN BECKMANN REARRANGEMENT

Tema: T1. Preparación de catalizadores.

N. González-Camuñas, L. Sanz Luis, J. Martínez Triguero, A. Cantín and F. Rey.
Instituto de Tecnología Química (ITQ), Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas (UPV-CSIC). Valencia, España.
nugonca@doctor.upv.es

Beckmann rearrangement of ketoximes is one of the most relevant reactions in the industrial production process of ε-caprolactam, which is the feedstock in the production of Nylon 6 from cyclohexanone oxime. Recently, the use of SAPO-37, which is a microporous silicoaluminophosphate having the FAU structure and possessing moderate acidity and large pore volume has been patented and described in the open literature as a very promising catalyst for this reaction by researchers of BASF and the University of Southampton.

Thus, we have afforded the study of SAO-AlPO materials for this particular application, as our characterization results show very similar properties than SAPO-37. The catalytic activity of SAO-AlPO materials was evaluated in the Beckmann rearrangement reaction in gas phase and compared to that of a SAPO-37 catalyst.

Figure 1. shows the catalytic conversion of cyclohexanone oxime to ε-caprolactam versus the time on stream for samples AlPO-SAO, SAPO-SAO and GeAPO-SAO. The catalytic activities of the SAO-AlPO catalysts were compared to that of a SAPO-37 catalyst. It is observed that the most active catalyst is AlPO-SAO, that shows a slightly better conversion than SAPO-37. Both catalysts show a notable higher conversion of oxime than SAPO-SAO and GeAPO-SAO.

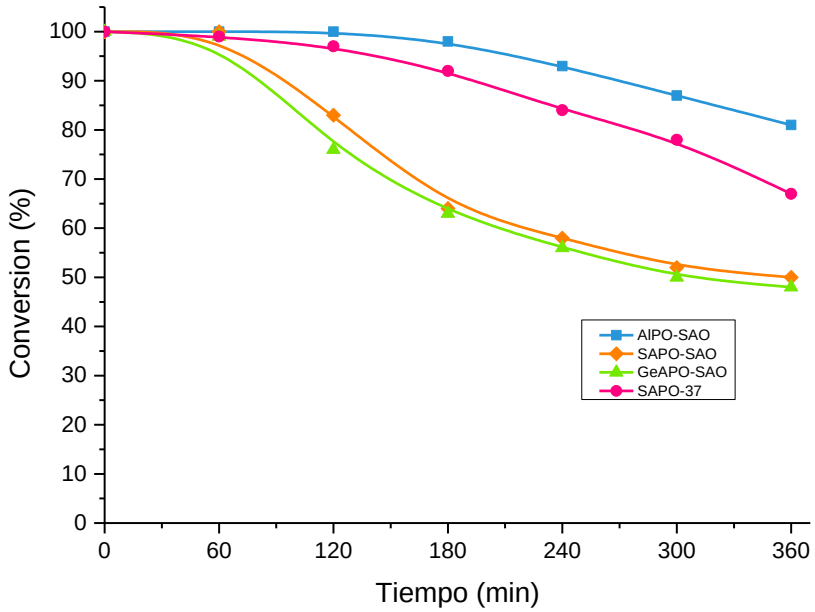


Figura 1. Conversion to ε-caprolactam against the time of the catalysts studied (reaction conditions: T^a = 325 ºC, WHSV = 0.79 h^{-1}).

The catalytic results obtained for the materials with SAO topology can be explained due to the higher acidity of SAPO and GeAPO compared to pure AlPO. This high acidity can contribute to the fast deactivation of the catalysts by promoting the accumulation of reaction by-products (high molecular weight condensation products) on the Brönsted acid sites and occluding the micropores of the catalysts, since the strong acid catalysts tend to adsorb the produced lactam. Thus, it can be concluded that AlPO-SAO is a good catalyst for Beckmann rearrangement reaction of cyclohexanone oxime to ε-caprolactam, due to the low strength of its acid sites and its high thermal stability.

SECAT 2021
Nuevos Retos de la Catálisis en Química, Medio ambiente y Energía
VALENCIA
18-20 OCTUBRE 2021

P-011

GRAPHENE-SUPPORTED POLYAROMATIC LIGANDS AND PD COMPLEXES AS PROMISING HETEROGENEOUS CATALYSTS FOR GREEN OXIDATION REACTIONS.

Tema: T1. Preparación de catalizadores.

D. Gerini[1], J. C. Arango Daza[1], J. R. Cabrero Antonino[1], R. Adam[1]
[1]Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València – Consejo Superior de Investigaciones Científicas (UPV – CSIC), Avda de los Naranjos s/n, 46022, València, Spain.
**email: dgerini@doctor.upv.es*

The development of new potential catalytic systems constituted by metal complexes or metal nanoclusters supported over 2D materials such as graphene, is a highly promising strategy for the improvement of heterogenous catalysts applied to significant organic reactions. Structural regularity, high surface area, good thermal and optical properties, electrical conductivity and non-permeability to several gasses and liquids, make graphene a good support for various metal species. The design of metal complexes that can be immobilized in graphene by non-covalent interactions, mainly π-interactions, can result in a well-defined heterogeneous catalyst, with advantages such as increased catalyst stability, concentration and number of active centres, as well as easier product separation and catalyst recovery. Among the wide range of catalytic reaction types with industrial interest, selective oxidation reactions are particularly challenging. Many traditional oxidation protocols are undesirable from an environmental or safety point of view. Hence, there is a need to develop sustainable and more efficient catalytic approaches that use molecular oxygen as the terminal oxidant.

In this work, phenanthroline-type polyaromatic ligands and their corresponding palladium complexes have been supported in reduced graphene oxide (rGO) (Figure 1. a-c). The obtained materials have resulted to be active and selective heterogeneous catalysts for the mild aerobic oxidation of indoline to indole and the cross-coupling of thiols to unsymmetrical disulfides using oxygen as clean oxidant (Figure 1.d), with analogue or improved efficiency with respect to the homogenous counterparts. The impact that the interactions of ligands and complexes with graphene can have in the electronic properties and the catalytic behaviour of the materials have been investigated.

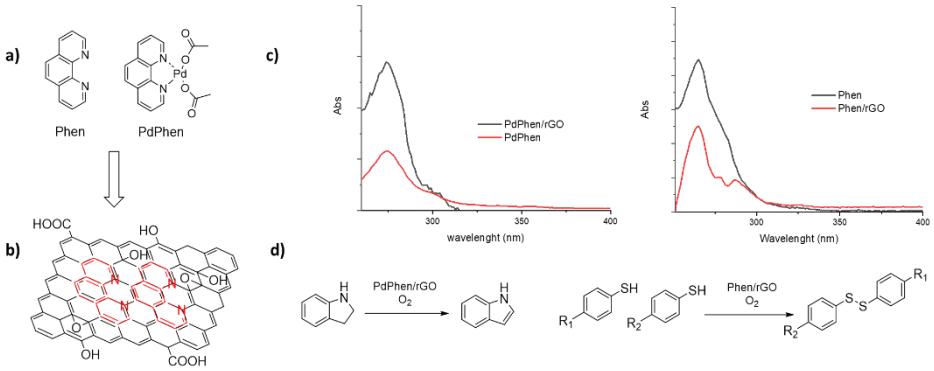


Figure 1. a) Phenantroline ligand (Phen) and palladium complex (PdPhen). b) Proposed structure of rGO-supported Phen (Phen/rGO). c) UV-Vis spectra of PdPhen and PdPhen/rGO (left) and Phen and Phen/rGO (right). d) Studied catalytic oxidation reactions.

Acknowledgements
This work was supported by the SEJI (Subvencions ExcelenciaJuniors Investigadors, grants SEJI/2019/006 and SEJI/2020/013) program funding from Generalitat Valenciana and RETOS I+D+iprogram from MICINN (PID2019-109656RA-I0 / AEI / 10.13039/501100011033). D.G. thanks to the SEJI project for his contract. R. A. thanks to the project that gave rise to these results that received the support of a fellowship from “La Caixa”Foundation (ID 100010434). The fellowship code is LCF/BQ/PI18/11630023. J. C. A. D. thanks ”la Caixa” Foundation for funding his contract. J. R. C.-A. thanks to MICINN from Spanish Governmentfor a Ramón y Cajal contract (ref. RYC-2017-22717).

P-013

SÍNTESIS DE MO_2C MESOPOROSO PARA SU USO EN CATÁLISIS: HIDROGENACIÓN DE NITROARENOS.

Tema: T1. Preparación de catalizadores.

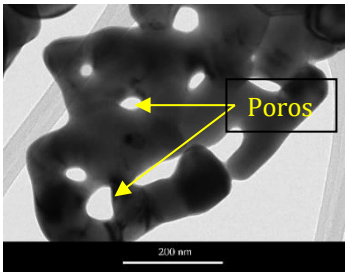
A.Ortega-Trigueros[1], M. Caccia[2] y J.Narciso[1]
1. Instituto Universitario de Materiales, Universidad Alicante, Alicante
2. Materials Engineering Department, Purdue University, West Lafayette,IN, USA
adrian.ortega@ua.es

El Mo_2C es un buen candidato para reemplazar a los soportes tradicionales utilizados en catálisis (carbón, sílice o zeolitas) puesto que su superficie presenta propiedades electrónicas similares a las de la superficie del Pt. Debido a esto, este soporte podría utilizarse sin necesidad de añadir metal (fase activa) disminuyendo el coste del catalizador. El principal problema que presenta el Mo_2C para dichas aplicaciones es que es, inherentemente, no poroso y presenta por ello bajas áreas superficiales (Mo_2C comercial $10 \approx m^2/g$).
En este trabajo se ha desarrollado un Mo_2C mesoporoso de alta área superficial mediante una reacción liquido/solido de tipo "plantilla". Para ello se introdujo en un reactor en U una mezcla de $C:MoO_3$ en diferentes proporciones (3:1,1:1,1:2,1:3.5 y 1:5 m:m) y se trato térmicamente a 800ºC ($T_{f,MoO3}$=795ºC) durante 6h.
Mediante un estudio de difracción de rayos X se determinó que la relación 1:2 era la optima para obtener exclusivamente Mo_2C sin MoO_2 residual y con una mínima cantidad de carbón residual <5%. La tabla 1 muestra las propiedades texturales del carbón de partida y del Mo_2C sintetizado. Estos valores fueron obtenidos a partir de las correspondientes isotermas de adsorción de nitrógeno a 77K. Ambos compuestos muestran una isoterma tipo IV característica de materiales mesoporosos. Mediante este método se puede retener el 13% del área superficial (S_{BET}) y el 30% del volumen de mesoporos (V_{meso}). En la figura 1 se muestra una imagen TEM del Mo_2C sintetizado donde se puede observar la morfología obtenida y la variedad de tamaños de mesoporos que oscila entre 10-50 nm.

Tabla 1. Propiedades texturales del carbón de partida, Mo_2C sintetizado y comercial

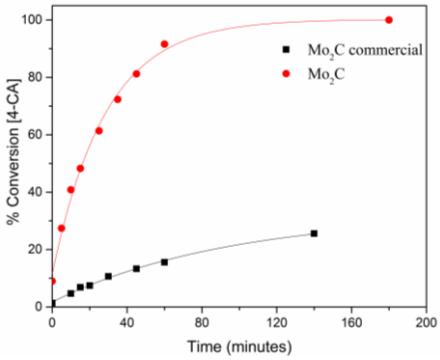
	S_{BET} (m^2/g)	$V_{microporos}$ (cm^3/g)	$V_{mesoporos}$ (cm^3/g)
C (RGC 30)	1518	0.52	0.62
Mo_2C	204	0.06	0.19
Mo_2C comercial	<10	-	-

Figura 1. Imagen TEM del Mo_2C sintetizado.



Este compuesto se probó como catalizador sin añadir ningún metal en la reacción de hidrogenación de nitroarenos en concreto del 4-cloronitrobenceno para obtener 4-cloroanilina. Para ello se añadieron 5 mmoles de 4-cloronitrobenceno, 2 ml N_2H_4 35% wt., 50 ml de etanol y 100 mg del catalizador a un matraz esférico de dos bocas y se trato a 80ºC y 1000 rpm. Se extrajeron alícuotas cada intervalo de tiempo regulares y se analizaron en un cromatógrafo de gases-espectrómetros de masas (GC-MS). La figura 2 muestra los resultados de esta reacción comparando el Mo_2C sintetizado con un Mo_2C comercial, observando una mejoría considerable en la conversión, debido a la mayor superficie especifica (S_{BET}).

Figura 2. Resultados de la hidrogenación del 4-Cloronitrobenceno.



P-014

COMBINING ADDITIVE MANUFACTURING AND COMPUTACIONAL FLUID DYNAMICS TO DESIGN NON-CONVENTIONAL MONOLITHIC REACTORS

Tema: T1. Preparación de catalizadores.

A. Quintanilla[1], G. Vega[1], P. López[1], M. Belmonte[2] y J.A. Casas[1]
1 Chemical Engineering Department, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España
2 Institute of Ceramics and Glass (ICV-CSIC), Madrid, España
**e-mail autor principal: asun.quintanilla@uam.es*

This study illustrates how the additive manufacturing combined with computational fluid dynamics (CFD) allows designing non-conventional reactors with improved flow patterns that can benefit the chemical performance. In particular, 0.5wt.%Fe/SiC monoliths with parallel interconnected channels and different cell geometries (square, tronco-conical and triangular) were manufactured by Robocasting and used as catalytic reactors in the selective oxidation of phenol by hydrogen peroxide (H_2O_2) to produce dihydoxybenzenes (DHBZ), such as catechol and hydroquinone.

The three morphologies exhibited different catalytic performance under the same operating conditions: $C_{PHENOL,0}$ = 0.33 M, $C_{PHENOL,0}$: $C_{H2O2,0}$ = 1:1 molar, W_R = 3.7 g, T = 80, 85 and 90 ºC, τ= 0-254 $g_{cat}\cdot h\cdot L^{-1}$ and water as solvent. The values of the apparent kinetic rate constants, calculated from the temporal concentration profiles of phenol, H_2O_2, catechol and hydroquinone, demonstrated the superior performance of the triangular cell monoliths for the decomposition of H_2O_2, phenol oxidation and DHBZ production reactions (data do not shown). The results obtained at 80 ºC are shown in Figure 1a.

A three-dimensional CFD model, developed in COMSOL Multiphysics v5.5, that considers the conservation of mass, momentum and species together with the chemical reaction equations was validated with the experimental results. It demonstrated that the triangular cell monoliths, with a lower channel hydraulic diameter and not-facing interconnections, provided a higher internal macro-tortuosity that induced an oscillating flow of the liquid phase inside the channels. The oscillating flow improved and prolonged the contact between the reactants and porous catalytic wall. Besides, the design of interconnected channels along with the oscillating flow provoked a transverse flow between adjacent parallel channels (visualized by the particle tracking study in COMSOL, and a photogram shown in Figure 1a), increasing, by this way, the exposition of the reactants to the catalyst surface. All these aspects enhanced the conversion of reactants (X), product selectivity (S) and yield (Y) of the triangular cell monoliths comparing to the radial and square morphologies (Figure 1b). In addition, the wall porosity was a concerned in the manufacturing process to enable the appropriate accessibility to the active sites without compromising the catalyst mechanical resistance.

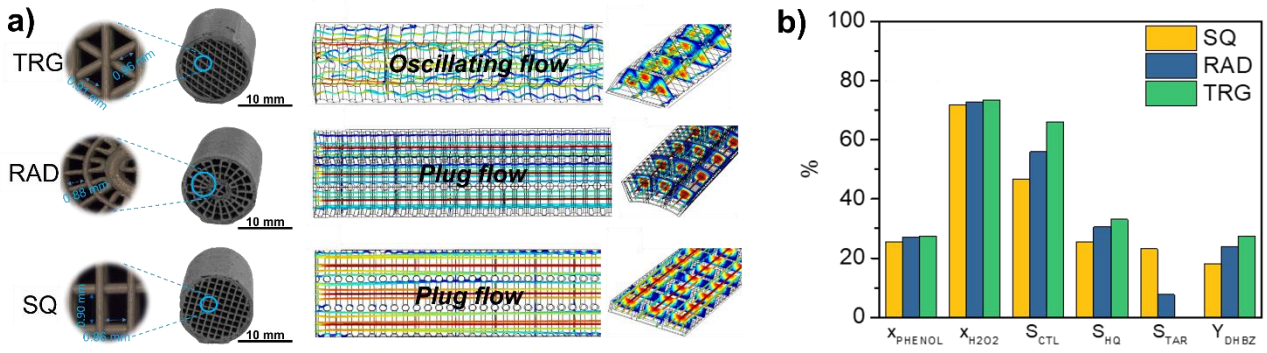


Figure 1. Results obtained and numerical (b) and experimental (a) investigation of Fe/SiC monolithic reactors with parallel interconnected channels to produce DHBZ by hydroxylation of phenol with H_2O_2.

In conclusion, it has been demonstrated the convenience of designing micro- and milli-channel reactors with an induced turbulence, such as the oscillating flow, to upgrade the chemical performance in liquid phase reactions.

Acknowledgments
The authors thank the financial support by the Community of Madrid through the project S2018/EMT-4341 and the Government of Spain through the projects: PGC2018-095642-B-I00 and RTI2018-095052-B-I00 (MCIU/AEI/FEDER, UE).

P-015

PREPARACIÓN Y FUNCIONALIZACIÓN DE GRAFENO COLOIDAL POR METODOS ELECTROQUIMICOS PARA SU ESTUDIO COMO ELECTROCATALIZADOR

Tema: T1. Preparación de catalizadores.

C. Jaimes-Páez[1], E. Morallón-Núñez[1], D, Cazorla-Amorós[2].
1 Departamento de Química Física e Instituto de Materiales, Universidad de Alicante, Apartado 99, Alicante, E-03080, España.
2 Departamento de Química Inorgánica e Instituto de Materiales, Universidad de Alicante, Apartado 99, Alicante, E-03080, España.
cristian.jaimes11@ua.es

Uno de los mayores desafíos del presente siglo es la obtención de energía mediante recursos renovables debido al rápido crecimiento del consumo mundial de energía, mientras que las reservas de combustibles fósiles en la naturaleza son limitadas. Por tanto, el desarrollo de nuevos sistemas de almacenamiento y conversión de energía amigables con el medio ambiente basados en materiales innovadores es fundamental. Es allí donde los materiales de carbón juegan un papel importante y son de gran interés; los nanomateriales basados en carbono (nanotubos de carbono, grafeno, nanofibras de carbono, etc.) están rápidamente emergiendo como una de las familias de materiales más fascinantes del presente siglo. Además, los nanomateriales de carbón representan un campo de investigación muy intenso con un importante potencial económico, siendo claves en el desarrollo de futuras tecnologías. Poseen propiedades únicas y novedosas, como elevada resistencia mecánica, alta conductividad eléctrica y propiedades ópticas, químicas y térmicas notables debido a sus dimensiones, enlace y estructura.

El grafeno se encuentra en el grupo de los nanomateriales basados en carbono, y el nombre de grafeno se le da a una única capa de átomos de carbono, bidimensional (2D) en la que sus átomos están dispuestos en un patrón hexagonal presentando una hibridación sp^2. En los últimos años, el uso de materiales carbonosos ha despertado un gran interés como alternativa a los catalizadores basados en platino u otros metales, empleados en la reacción de reducción de oxígeno (ORR, de sus siglas en inglés), ya que presentan actividad catalítica en ausencia de metales en su composición.

La producción del grafeno mediante la exfoliación electroquímica del grafito es un método simple, rentable y respetuoso con el medio ambiente para la producción a gran escala de grafeno de alta calidad, siendo un método relativamente reciente y muy prometedor. Su gran versatilidad lo hace muy atractivo para su aplicación directa, es capaz de producir grandes cantidades de láminas de grafeno de buenas propiedades en dispersión coloidal que puede rápidamente procesarse en recubrimientos o combinarse con otros materiales para dar compuestos válidos en diferentes aplicaciones. El método aprovecha la conductividad eléctrica del grafito, y consiste en aplicar una diferencia de potencial entre un ánodo y/o cátodo de grafito en presencia de un electrolito para provocar la intercalación o inserción electroquímica de iones entre las láminas de grafeno, aumentando el espaciado interlaminar y facilitando la delaminación para obtener grafeno. Las ventajas del método de exfoliación catódica incluyen la ausencia de condiciones oxidantes fuertes evitando así la generación de defectos estructurales; además, la funcionalización del material de grafeno puede ajustarse eligiendo el potencial apropiado y el tiempo de aplicación durante el tratamiento electroquímico.

En el presente estudio, se estableció un método exitoso para obtener grafeno coloidal de gran calidad por métodos electroquímicos a partir de láminas de grafito. Adicionalmente, se estudió la incorporación de metales con actividad electrocatalítica para generar una actividad sinérgica entre los materiales, produciendo así un material compuesto con gran potencial para su uso como electrocatalizador. Se estudió dicha incorporación en distintas etapas de la síntesis, como la inmersión inicial en H_2SO_4, en la expansión catódica y en la etapa de exfoliación final de grafito a grafeno mediante ultrasonidos. Los electrocatalizadores obtenidos se caracterizaron mediante diferentes técnicas que comprobaron la síntesis exitosa de material de grafeno de pocas capas, de gran calidad y la incorporación de metales que contribuyen a su rendimiento como electrocatalizador en la ORR.

Agradecimientos
C.J-P. agradece al Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades de España. Generalitat Valenciana (GRISOLIA/2020/114) por el apoyo financiero. Los autores agradecen la financiación por parte del Ministerio de Ciencia e Innovación (PID2019-105923RB-I00).

P-016
MICROESFERAS DE SÍLICE RECUBIERTAS CON HIDROTALCITA

Tema: T1. Preparación de catalizadores.

D. Cosano, D. Esquivel, D. Gil Gavilán, E.J. Cerrato, C. Jiménez-Sanchidrián, F.J. Romero-Salguero, J.R. Ruíz
Departamento de Química Orgánica, Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica IUNAN, Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, E-14071 Córdoba, España
g92cohid@uco.es

Las hidrotalcitas constituyen una familia de compuestos de procedencia natural o sintética cuya estructura está construida a base de láminas de tipo brucita (octaedros $Mg(OH)_6$) con aniones intercambiables en su región interlaminar. El desarrollo de las hidrotalcitas está ligado a su facilidad de síntesis en el laboratorio, si bien los métodos de síntesis más habituales (coprecipitación y síntesis hidrotermal) conducen a la formación de sólidos con una morfología bidimensional con una pobre cristalinidad. No obstante, en la actualidad se están desarrollando nuevos métodos sintéticos que conducen a nuevas estructuras de hidrotalcitas jerarquizadas con arquitecturas 3D, que han aumentado enormemente sus aplicaciones en nanotecnología. Dentro de esta nueva familia de materiales, la síntesis de composites a base de hidrotalcitas y sílice poseen un creciente desarrollo. La sílice posee una superficie no porosa con grupos silanol (Si-OH) y siloxano (Si-O) conformando una red tridimensional. Las partículas de sílice forman agregados debido a las interacciones de grupos silanoles de diferentes partículas silíceas, otorgando una carga negativa superficial. Los métodos de síntesis más empleados para obtener estos materiales jerarquizados de SiO_2@HT son los de lámina a lámina (layer-by-layer) o por métodos de crecimiento in situ empleando un método de coprecipitación en el seno de una suspensión que contiene las estructuras de sílice. El objetivo de este trabajo ha sido estudiar cómo afectan diversas variables de síntesis a la formación de composites a base de esferas de sílice rodeadas por capas de hidrotalcita (SiO_2@HT).

La síntesis de una hidrotalcita depende mucho del pH empleado en dicha síntesis. Por la tanto, en principio, el empleo de pHs elevados en la síntesis facilitará el crecimiento de la hidrotalcita sobre las microesferas de SiO_2, para formar nuestras arquitecturas SiO_2@HT-X (donde X es el valor del pH de síntesis). No obstante, a medida que aumenta el pH también aumenta la solubilidad de la sílice en la disolución, por lo que habrá que optar por un valor de pH en el que la carga superficial de las microesferas sea alta, pero a la vez su solubilidad sea mínima. Los materiales sintetizados fueron caracterizados mediante diferentes técnicas de caracterización. La figura 1 muestra los resultados obtenidos mediante SEM, TEM, ^{29}Si CP/MAS RMN y XRD para el SiO_2@HT-9.

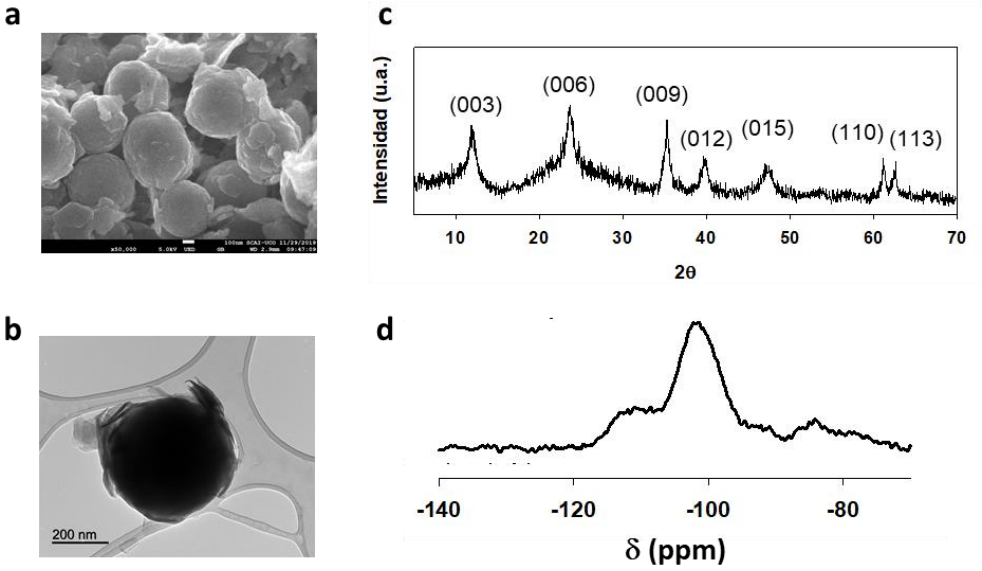


Figura 1- Microfotografías (a) SEM y (b) TEM, (c) espectros XRD y (d) ^{29}Si CP/MAS RMN del SiO_2@HT-9

Agradecimientos
Los autores agradecen el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades de España (Proyecto RTI2018-101611-B-100), al contrato concedido por la Consejería de Economía, Conocimiento, Empresas y Universidades de la Junta de Andalucía (ref. DOC_01376) y al Servicio Central de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Córdoba por la ayuda recibida para la realización de este trabajo.

SECAT 2021 Nuevos Retos de la Catálisis en Química, Medio ambiente y Energía
VALENCIA
18-20 OCTUBRE 2021

P-017

CATALIZADORES DE CU-MN PARA LA HIDROGENACION EL FURFURAL EN FASE GAS

Tema: T1. Preparación de catalizadores.

C.P. Jiménez-Gómez[1], C. García -Sancho[1], J.A. Cecilia[1], A.C. Alba-Rubio[2], R. Moreno-Tost[1], P. Maireles-Torres[1]

[1]Universidad de Málaga, Departamento de Química Inorgánica, Mineralogía y Cristalografía (Unidad asociada al ICP-CSIC), Facultad de ciencias, Campus de teatinos (29071) Málaga, España.

[2]Department of Chemical Engineering, The University of Toledo, Toledo, OH, USA.
carmenpjg@uma.es

La biomasa está adquiriendo un papel fundamental para la producción de energía, biocombustibles y productos químicos. Dentro la biomasa, una de las fuentes más común y sostenible es la lignocelulosa. Así, por ejemplo, la hidrólisis de la fracción de hemicelulosa, y la deshidratación de las pentosas resultantes da lugar a furfural, una importante molécula plataforma. Su hidrogenación a alcohol furfurílico (FOL) es la principal aplicación del furfural, proceso que se lleva a cabo usando cromita de cobre como catalizador. Sin embargo, la toxicidad del cromo ha impulsado el desarrollo de nuevos sistemas catalíticos más respetuosos con el medio ambiente. Cabe mencionar que, además de alcohol furfurílico, también existe la posibilidad de obtener otros productos interesantes, tales como 2-metilfurano (MF), furano, o incluso se puede llegar a la apertura del anillo furánico. Entre los catalizadores de Cu, los sistemas Cu-Cr, Cu-Zn, Cu-Mg, Cu-Si, Cu-Al, son adecuados para muchas reacciones de hidrogenación. Además, previamente se han realizado estudios que han demostrado que la adición de manganeso a catalizadores basados en Cu aumenta la actividad catalítica y la selectividad en las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis. Por ello, en el presente trabajo se ha sintetizado una familia de catalizadores metálicos de Cu-Mn soportados sobre una sílice comercial, para estudiar su comportamiento catalítico en la reacción de hidrogenación del furfural en fase gas. Estos catalizadores se han sintetizado empleando tres métodos de síntesis: impregnación por humedad incipiente (IMP), adsorción electrostática (SEA) y reacción superficial controlada (CSR). En todos los casos se incorporó una carga de Cu del 15% en peso, pero variando la concentración de Mn para obtener diferentes relaciones molares Cu:Mn. Los catalizadores se etiquetaron como $1Cu_x$: zMn_y donde x e y indican el método utilizado para incorporar Cu y Mn, respectivamente, y z es la cantidad de Mn con respecto al Cu. La hidrogenación de furfural en fase gas se estudió en un reactor de lecho fijo, con flujo de 10 mL min^{-1}, utilizándose como alimento una disolución de furfural en ciclopentilmetiléter (5 vol%), inyectándose con una bomba de HPLC. Los productos se analizaron por cromatografía de gases con un detector de ionización de llama.

La influencia del método de síntesis en la catálisis juega un papel importante, ya que la conversión de furfural y los rendimientos de FOL y MF se ven afectados por el método de síntesis empleado. Por ejemplo, el rendimiento en FOL y MF tras 1 h de reacción es del 5 y 85%, respectivamente, con el catalizador $1Cu_{SEA}$:$0.15Mn_{IMP}$, mientras que con el catalizador $1Cu_{IMP}$:$0.15Mn_{IMP}$ se obtiene un 45% en FOL y un 30% en MF. Así pues, cuando se incorpora el Cu por SEA es más selectivo a MF, mientras que cuando se incorpora por IMP se favorece la formación del FOL (**Figuras 1 y 2**). Con todos los métodos de síntesis empleados se ha estudiado la influencia de la cantidad de Mn incorporado y los resultados obtenidos nos revelan que afecta tanto a la conversión de furfural como al rendimiento en FOL y MF.

Figura 1-Rendimiento a FOL

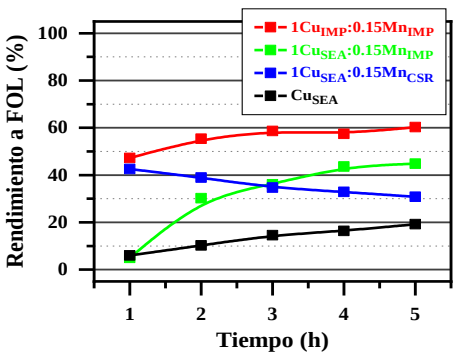
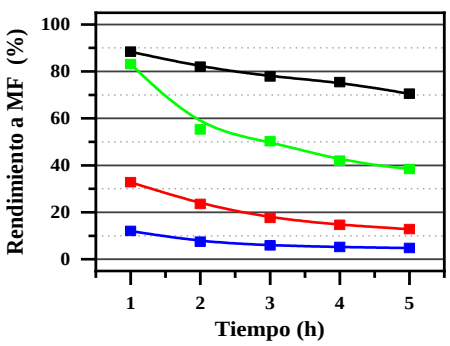


Figura 2- Rendimiento a MF



Agradecimientos:
Los autores agradecen el apoyo financiero del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (RTI2018-94918-B-C44), los fondos FEDER (Unión Europea) (UMA18-FEDERJA-171) y la Universidad de Málaga. C.P.J.G. y C.G.S. agradecen a la Junta de Andalucía y a los fondos FEDER, respectivamente, sus contratos postdoctorales.

P-018

ZN-MODIFIED ZSM-5 CATALYSTS FOR AROMATICS ENHANCEMENT IN MTA

Tema: T1. Preparación de catalizadores.

H. Vicente[1*], A. T. Aguayo[1], P. Castaño[1, 2], A. G. Gayubo[1]
1 Department of Chemical Engineering, University of the Basque Country (UPV/EHU), PO Box 644, Bilbao, 48080, Spain
2 King Abdullah University of Science and Technology, KAUST Catalysis Center, Multiscale Reaction Engineering, Thuwal, 23955-6900, Saudi Arabia
*hector.vicente@ehu.eus

Methanol-to-Aromatics (MTA) is a developing technology with increasing interest, which links the coal and petrochemical industries, as methanol can be obtained by CO or CO_2 hydrogenation. These gases can also be obtained through sustainable processes (biomass gasification), which makes this reaction even more promising.

ZSM-5 zeolites are usually used for the MTA reaction, because its high acidity enhances aromatization reactions, whereas its medium pore size avoids rapid deactivation by coke deposition, formed from greatly developed carbonaceous species. In order to promote aromatic formation, while maintaining a high catalyst lifetime, a common procedure is to modify the zeolite acidity by metal addition, Zn being the most proper to promote dehydrogenation over hydrogen transfer reactions.

In this work, Zn modified ZSM-5 zeolites were prepared by different methods and with varying Zn loads. The effect of these variables in the MTA reaction has been studied at conditions of complete conversion (375-400 ºC and space times of 8.4 g_{cat} h mol_C^{-1}) to assure high reaction extent towards final products formation. The catalysts were prepared by agglomeration of the zeolite (50 wt%) with boehmite (30 wt%) and α-Al_2O_3 (20 wt%) to provide a mesoporous matrix that attenuates deactivation by coke deposition.

The results of some example reactions are presented in Fig. 1. The evolution of the conversion with TOS (lines in Fig. 1a) show that the incorporation of Zn decreases the deactivation rate compared to the parent zeolite due to the decrease in the strength of acid sites, which attenuates coke deposition. Yet, excessive Zn loading causes a decrease in conversion (see the induction period presented by the catalyst with an 8 wt% of Zn) due to the high reduction of the acid strength. Consequently, the maximum yield of aromatic compounds (Fig. 1a, lines with points) does not increase with the addition of Zn, but even decreases for high Zn loading, although its formation is maintained for longer times due to the increase in catalyst stability, so that 2 wt% Zn is suitable for maximizing aromatics yields along 32 h of reaction. The calcination method also affects the resulting catalyst. The Zn(2*) catalyst (calcined in a single step) presents a higher acidity and thus a higher aromatic yield, although it deactivates faster than the catalyst prepared with two calcination steps (after Zn addition to the zeolite and after the agglomeration of the zeolite in the mesoporous matrix).

The Hydrogen Transfer Index (HTI) (ratio between C4 paraffins and C4 olefins) of the different catalysts decreases in the following order: parent>Zn(2*)>Zn(2)>Zn(4)>Zn(8) (with values of 51.5, 14.1, 4.6, 2.3 and 1.4, respectively). This indicates a slower paraffin formation (Fig. 1b), and a higher light olefin formation (Fig. 1c), caused by the incorporation of Zn. These light olefins undergo oligomerization and cyclation reactions, forming aromatics by dehydrogenation, as H_2 transfer reactions are suppressed.

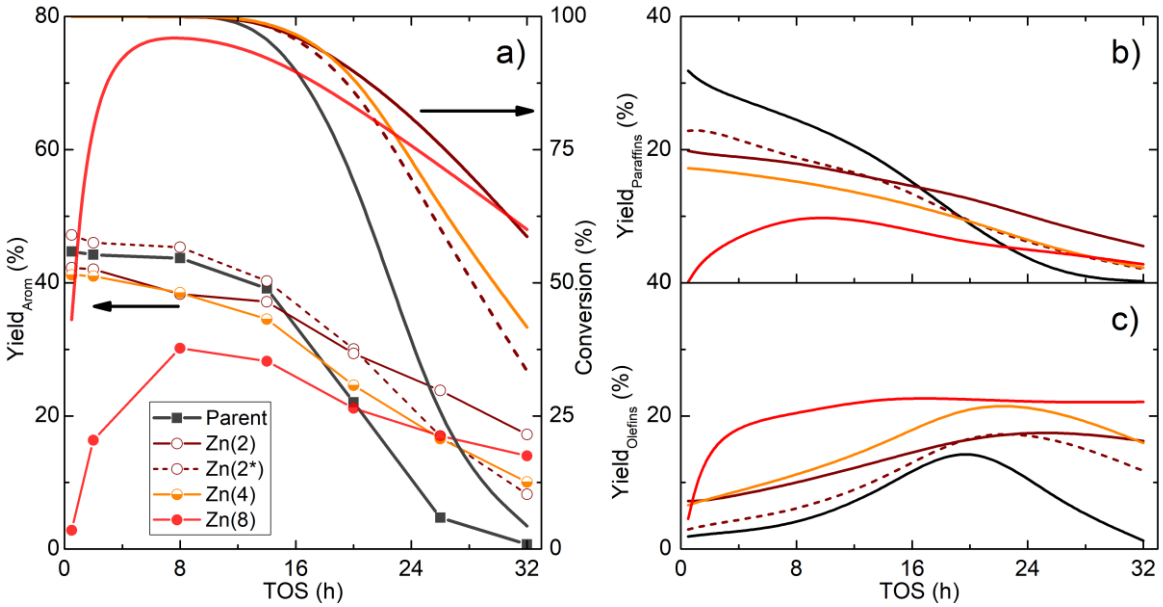


Figure 4. ***Evolution of the aromatic yield and oxygenate conversion (a), C_{2-4} paraffin yield (b) and C_{2-4} olefin yield (c) with time on stream of MTA reactions with parent and Zn-modified (wet impregnation with $ZnSO_4$) ZSM-5 (Si/Al =15) catalysts. Operating conditions: reaction temperature = 375 ºC; space-time = 8.4 g_{cat} h mol_C^{-1}; total pressure = 2.5 bar; methanol partial pressure = 1.125 bar.***

P-019

ALCOHOL POLIVINÍLICO (PVA) COMO DISPERSANTE EN CATALIZADORES NI/LA-AL_2O_3: EFECTO EN LA METANACIÓN DE CO_2

Tema: T1. Preparación de catalizadores.

L. Navarrete[1,3], I. Reyero[1], O. Sanz[2], O. Amorrortu[2], S. Garcés [3], F. Bimbela[1], M. Montes[2], L.M. Gandía[1]

[1]Institute for Advanced Materials and Mathematics (INAMAT[2]), Departamento de Ciencias, Universidad Pública de Navarra (UPNA), Arrosadia Campus, 31006, Pamplona, España.
[2]Departamento de Química Aplicada, Facultad de Química, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Donostia-San Sebastián, España.
[3]Facultad de Ingeniería, Universidad Libre, 111071, Bogotá, Colombia.
fernando.bimbela@unavarra.es

Entre las diversas estrategias existentes para el aprovechamiento del CO_2 y la incorporación de H_2 renovable en el sistema energético, destaca la obtención de metano, también conocida como reacción de metanación o de Sabatier, sobre la que se asientan los denominados procesos *Power-to-gas* (PtG). Esta reacción requiere catalizadores compuestos por metales de marcada actividad hidrogenante, como el Ni, soportados en óxidos métalicos mesoporosos como Al_2O_3. Actualmente, el desarrollo de catalizadores de Ni para hidrogenación de CO_2 persigue incrementar la dispersión metálica mediante la síntesis de pequeñas nanopartículas de Ni estabilizadas sobre el soporte. Por otro lado, la gestión del intenso efecto térmico asociado a la reacción resulta clave para evitar la formación de puntos calientes que pudieran dar lugar al sinterizado del metal o a una pérdida de selectividad por formación de CO a través de la reacción de desplazamiento del gas de agua inversa (o *reverse water-gas shift*, rWGS). Una solución consiste en emplear reactores estructurados, como los monolitos de canales paralelos, con substratos metálicos de elevada conductividad térmica. La incorporación del catalizador a estas estructuras es una etapa clave de la que depende el aprovechamiento con éxito de la actividad intrínseca del catalizador. La técnica más habitual es el recubrimiento por inmersión, o *'washcoating'*, para lo que se precisa disponer de una suspensión del catalizador con adecuadas propiedades reológicas. En este trabajo se investiga el efecto de la presencia de un agente dispersante como el alcohol polivinílico (PVA) en una suspensión de un catalizador Ni/La-Al_2O_3 sobre su actividad en la reacción de metanación de CO_2. Además, se consideran diferentes métodos de preparación del catalizador: precipitación-depósito (PD), impregnación a volumen de poro (IMP) e impregnación húmeda (STU), con presencia o no de PVA en este último caso. Los catalizadores fueron caracterizados por adsorción-desorción de N_2, TPR-H_2, quimisorción de CO y XRD. Los ensayos de metanación se llevaron a cabo a presión atmosférica, 245 ºC y composición estequiométrica en el gas de alimentación (H_2:CO_2 = 4:1 mol/mol) en un reactor tubular de cuarzo. Los catalizadores se redujeron previamente *in situ* durante 3 h a 500 ºC.

Como parte de los resultados obtenidos, en la Figura 1 se muestran los perfiles de TPR-H_2, que ponen en evidencia cómo el método de preparación y la presencia de PVA influyen de forma acusada en la reducibilidad de las especies de Ni. De hecho, la reducibilidad mejora notoriamente en presencia de PVA para la preparación por impregnación húmeda.

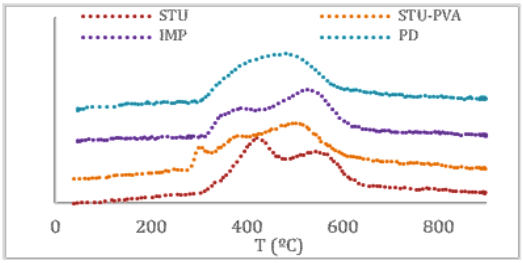


Figura 1- Perfiles TPR-H_2 de los catalizadores en polvo. STU-PVA proviene de una suspensión que contiene PVA.

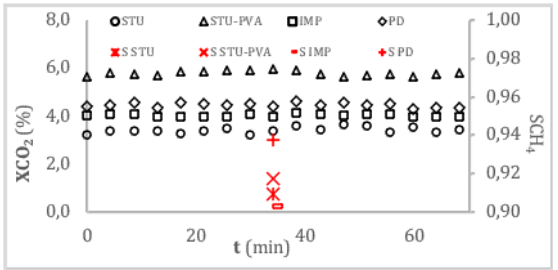


Figura 2- Hidrogenación catalítica de CO_2 a 245 ºC y 24 LN $CO_2/(g_{cat}·h)$ sobre los catalizadores indicados.

Las conversiones de CO_2 alcanzadas en la hidrogenación catalítica de CO_2 a 245 ºC se muestran en la Figura 2. Se observa una buena estabilidad, con selectividades a CH_4 superiores al 90% (símbolos en color rojo). Cabe resaltar la diferencia en cuanto a conversión de CO_2, la cual disminuye de acuerdo con el siguiente orden decreciente: STU-PVA > PD > IMP > STU. Se observa un efecto positivo del PVA similar al indicado para la reducibilidad del Ni, por lo que el dispersante podría dar lugar a una mayor superficie metálica y/o nanopartículas más activas. Esta cuestión se está investigando actualmente a través del análisis de las velocidades de reacción específicas y la posible sensibilidad a la estructura de la reacción.

Agradecimientos
Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades y al Fondo Europeo de Desarrollo Regional (ERDF/FEDER) el apoyo financiero a este trabajo (proyectos RTI2018-096294-B-C31 RTI2018-096294-B-C32). También se agradece a la Universidad Pública de Navarra (UPNA) por la beca predoctoral de Luisa F. Navarrete (Ayuda de Contratos Pre-doctorales UPNA 2018).

SECAT 2021
Nuevos Retos de la Catálisis en Química, Medio ambiente y Energía
VALENCIA
18-20 OCTUBRE 2021

P-020

SÍNTESIS DE HÍBRIDOS DE ZR-MOF-808/SÍLICE MESOPOROSA Y APLICACIÓN CATALÍTICA EN LA CONDENSACIÓN ALDÓLICA DE FURFURAL Y METIL ISOBUTIL CETONA

Tema: T1. Preparación de catalizadores.

G. Morales, D. de la Flor, P. Leo, C. López-Aguado, M. Paniagua, J.A. Melero
Grupo de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Rey Juan Carlos, Móstoles, España.
gabriel.morales@urjc.es

Introducción

En este trabajo se presenta la síntesis de materiales híbridos MOF/sílice, en base a de la unión de los grupos carboxílicos del ligando 1,3,5 tribenzocarboxílico (1,3,5-TCB) que conforma la estructura del Zr-MOF-808, con los grupos Si-OH superficiales de diferentes sílices mesoestructuradas (SBA-15, SBA-16, MCM-41) y sílice amorfa SIPERNAT-50. El proceso de síntesis consiste en hacer crecer capas de espesor mínimo de Zr-MOF-808 sobre la superficie de sílice, buscando mantener a la vez la integridad de la estructura microcristalina del MOF una vez soportado. El objetivo es, por un lado, proporcionar una mayor estabilidad al Zr-MOF-808, de por sí poco estable en condiciones típicas de reacción. Además, a través de una adecuada selección del soporte silíceo, se pueden obtener mejoras significativas en la dispersión de la fase activa, lo que permite mejorar también los resultados catalíticos. En concreto, los materiales sintetizados se han evaluado en la condensación aldólica de furfural (FAL) y metil isobutil cetona (MIBK) para producir el correspondiente aducto C_{11} (FUME), que es considerado un potencial precursor para la fabricación biocombustibles de aviación (Fig.1). Los MOF basados en Zr presentan una actividad catalítica ácido-base adecuada para llevar a cabo este tipo de transformación de forma eficiente.

Resultados y discusión

Se ha confirmado la incorporación de una capa de MOF a los diferentes soportes silíceos, de un espesor pequeño difícilmente detectable por DRX. Sin embargo, puede observarse una dispersión homogénea del zirconio en todo el material mediante SEM. También se confirma mediante TEM, donde no se aprecian clústeres metalorgánicos separados del soporte. Por otro lado, un análisis de DRX a bajo ángulo revela una incipiente presencia de los picos más significativos del Zr-MOF808 en los ángulos 2θ de 6º y 8º en las muestras hibridadas; y los datos de TGA confirman la incorporación de materia orgánica, atribuible nuevamente al MOF incorporado. Finalmente, los datos de espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier confirman la desaparición de la banda medida a 1720 cm^{-1} correspondiente al enlace C=O del ácido carboxílico del 1,3,5-TBC en los materiales híbridos, así como la persistencia de las bandas a 1693, 1663, 1440 y 1380 cm^{-1} correspondientes al Zr-MOF-808. Por otra parte, las propiedades texturales (S_{BET}, diámetro de poro y volumen de poros) de los soportes solo se ven ligeramente reducidas. En conjunto, todo ello confirma que la estructura cristalina del MOF se ha formado y se encuentra anclada en la superficie del material silíceo en forma de capa delgada.

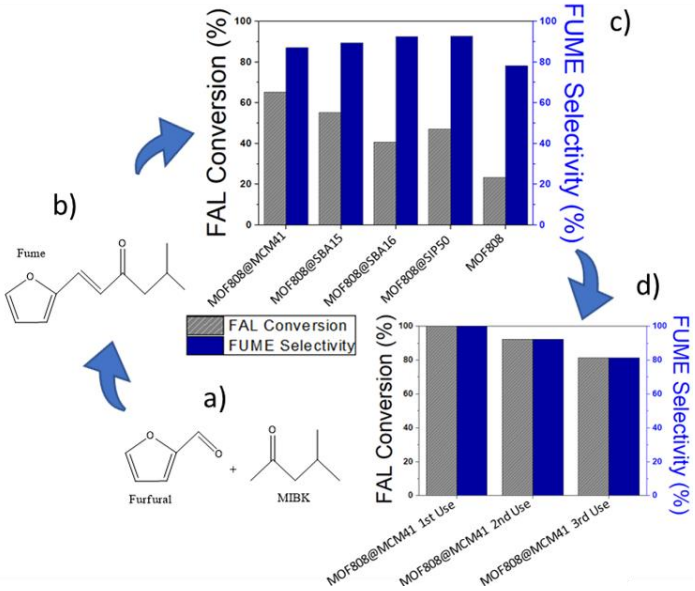


Fig. 3. Esquema de reacción y resultados catalíticos. a) Reactivos. b) Producto de condensación. c) Comparativa de híbridos en reacción: 130ºC, FAL/Cat=10, MIBK/FAL=4, 4 h; d) Ensayos de reutilización del híbrido MOF808@MCM-41: 130ºC, FAL/CAT=5, MIBK/FAL=8, 4 h.

Se ha analizado además el comportamiento catalítico de los híbridos en la condensación aldólica a través de la conversión de FAL y la selectividad a FUME (Fig. 1c). En todos los materiales híbridos se consigue mejorar la actividad y la selectividad del Zr-MOF-808 sin soportar (a igualdad de contenido de Zr). El material más activo es el híbrido de MCM-41 con Zr-MOF-808, que tras una optimización de las condiciones de reacción permite alcanzar conversiones y selectividades del 100%.

Se confirma además que el híbrido es más estable en reacción (3 usos con una caída del 20% en conversión, Fig.1d) frente al MOF puro que presenta una conversión y selectividad de 0% después del primer uso. Adicionalmente se han realizado ensayos de filtrado en caliente combinados con ICP, descartando que exista una lixiviación de Zr al medio.

P-021

CATALIZADORES NANOESTRUCTURADOS CAPACES MODIFICAR EL ENTORNO TUMORAL PARA EL DESARROLLO DE NUEVAS TERAPIAS CONTRA EL CÁNCER

Tema: T10. Biocatálisis, Electrocatálisis y Fotocatálisis.

Jose I. Garcia-Peiro[1,2,3], Javier Bonet-Aleta[1,2,3], Silvia Miguel[1,2,3], Javier Calzada[1,2,3], Jose L. Hueso[1,2,3,*], J. Santamaria[1,2,3]

[1] *Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragon (INMA), CSIC-Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, Spain*

[2] *Department of Chemical Engineering and Environmental Technology (IQTMA), University of Zaragoza, 50018 Zaragoza, Spain*

[3] *Networking Research Center on Bioengineering Biomaterials and Nanomedicine (CIBER-BBN), 28029 Madrid, Spain*

Email: jlhueso@unizar.es

El desarrollo de catalizadores heterogéneos supone una alternativa muy prometedora de cara al desarrollo de nuevas terapias contra el cáncer [1,2]. Asimismo, considerar el microambiente tumoral como un reactor con características químicas muy específicas ha proporcionado una nueva perspectiva en la búsqueda de nanoplataformas catalíticas con acción específica frente a especies químicas que juegan un papel clave en el metabolismo tumoral. Existen varios metabolitos con funciones metabólicas sumamente relevantes cuya concentración se ve alterada en las inmediaciones del tumor. El empleo de catalizadores que nos permitan modificar selectivamente la presencia de algunas de estas especies puede resultar de gran interés para el desarrollo de terapias contra el cáncer altamente selectivas. Entre los metabolitos más relevantes desde un punto de vista biocatalítico, destacan la glucosa, el glutatión (GSH) o el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) entre otros. La alteración selectiva de los niveles de GSH y H_2O_2 permite incrementar las especies reactivas de oxígeno tóxicas en el entorno, promoviendo el daño en el DNA y la muerte celular. Además, en los últimos años, la disminución de los niveles de glucosa en el entorno tumoral ha dado fruto a una nueva estrategia contra el cáncer con resultados prometedores gracias a su alta sinergia con otras terapias ya establecidas como son la terapia quimiodinámica. Para desempeñar estas funciones, se han desarrollado catalizadores nanoestructurados basados en diferentes metales nobles y/o metales de transición. Dichos nanocatalizadores son capaces de promover reacciones tipo Fenton, consiguiendo generar especies reactivas de oxígeno a partir de H_2O_2 y eliminar el GSH [1,2]. Por otro lado, metales nobles como el platino son capaces de aliviar la hipoxia tumoral incrementando la concentración de O_2 en las inmediaciones del tumor descomponiendo el H_2O_2 para llevar a cabo terapias que dependen altamente de la concentración de este metabolito.

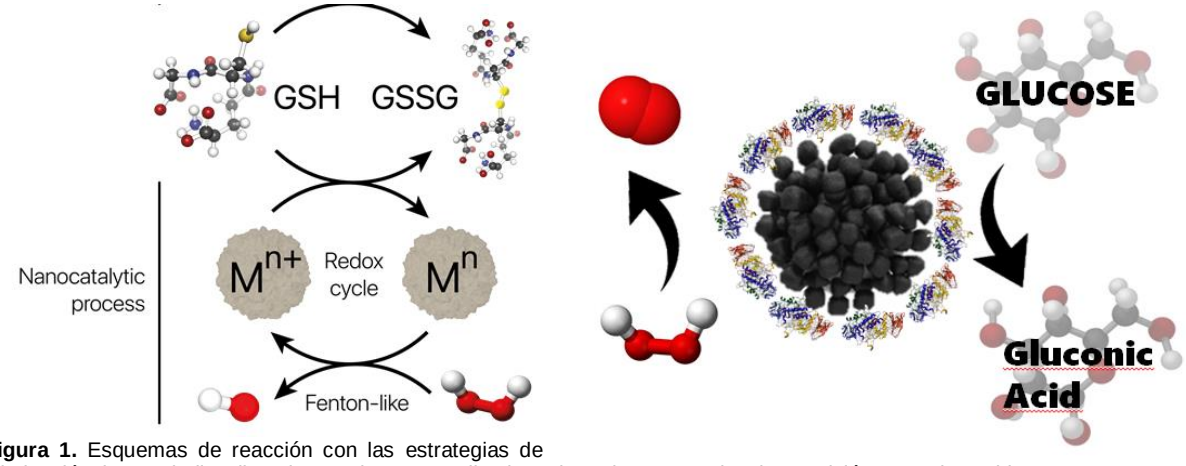


Figura 1. Esquemas de reacción con las estrategias de eliminación de metabolitos llevadas a cabo con catalizadores basados en metales de transición y metales nobles, respectivamente.

Referencias

[1] Ming, J. et al. ACS Applied Materials & Interfaces 2020, 12 (46), 51249-51262.
[2] Ma, B.et al. Journal of the American Chemical Society 2019, 141 (2), 849-857

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida a través del proyecto CADENCE (ERC Advanced Grant 742684).

P-022

ELECTROCATALIZADORES BIFUNCIONALES BASADOS EN NANOFILAMENTOS DE ÓXIDO DE MANGANESO PARA LAS REACCIONES DE REDUCCIÓN Y EVOLUCIÓN DE OXÍGENO.

Tema: T10. Biocatálisis, Electrocatálisis y Fotocatálisis.

N. Villanueva, C. Alegre, I. Martínez-Visus, M. J. Lázaro
Instituto de Carboquímica (CSIC). Calle Miguel Luesma Castán,4, 50018, Zaragoza.
nvillanueva@icb.csic.es

Las baterías acuosas metal-aire son una tecnología prometedora tanto para electromovilidad como para almacenamiento de energía estacionario, debido a su bajo coste, su elevada energía específica y la capacidad de usar materiales abundantes y seguros. En el electrodo positivo de estos sistemas ocurre, durante la descarga, la reducción del oxígeno ambiental (ORR) y, durante la carga, la reacción de evolución de oxígeno (OER), reacciones ambas de cinética lenta que requieren del uso de electrocatalizadores. En este trabajo, se han sintetizado nanofilamentos de dióxido de manganeso (MONW), conocidos por su reversibilidad y durabilidad como catalizadores para las reacciones de reducción (ORR) y evolución de oxígeno (OER). Además, dichos nanofilamentos se han modificado con nanopartículas de hierro (Fe-MONW), de elevada actividad para la OER y/o níquel (Ni-MONW), activo para la ORR.

Los MONW se obtuvieron mediante reducción hidrotermal de permanganato de potasio en medio ácido a 120 °C y 140 °C. Para obtener los MONW modificados con hierro y/o níquel, se añadió a la síntesis nitrato de hierro (II) y/o cloruro de níquel (II) en las cantidades necesarias para obtener la proporción másica deseada. Los nanofilamentos obtenidos fueron caracterizados físico-químicamente y luego mezclados en proporción másica 1:1 mediante ball-milling con nanofibras de carbono (CNF) sintetizadas mediante descomposición catalítica de metano a 700 ºC. La evaluación de la actividad electrocatalítica hacia las reacciones ORR/OER se llevó a cabo en una celda de tres electrodos, usando como electrolito KOH 0.1 M, como contraelectrodo una barra de grafito y como electrodo de referencia un RHE. El electrodo de trabajo fue un disco rotatorio (RDE) de carbón vítreo de 5 mm de diámetro sobre el que se depositó una tinta con el catalizador objeto de estudio.

Los materiales obtenidos están compuestos por nanofilamentos tubulares de entre 60 y 100 nm de ancho y hasta 5 µm de largo (Figura 1), con un área superficial de *ca.* 24 $m^2\ g^{-1}$. La única fase observada por XRD fue α-MnO_2. En los nanofilamentos modificados, se observa mediante microscopía la presencia de partículas de Ni y/o de Fe, cuyos tamaños oscilan entre los 7 y los 20 nm, como se observa en la Figura 1. Los ensayos de ORR/OER muestran que el material más activo para la ORR fue los MONW modificados con 2.7% de Ni (Ni-MONW/CNF), mientras que, para la OER, el MONW modificado con 5.3% de hierro (Fe-MONW/CNF) presentó la mayor actividad y el menor sobrepotencial, 290 mV. Los nanofilamentos modificados con 2.7% de Fe y 3.1% de Ni destacaron por su reversibilidad para ambas reacciones.

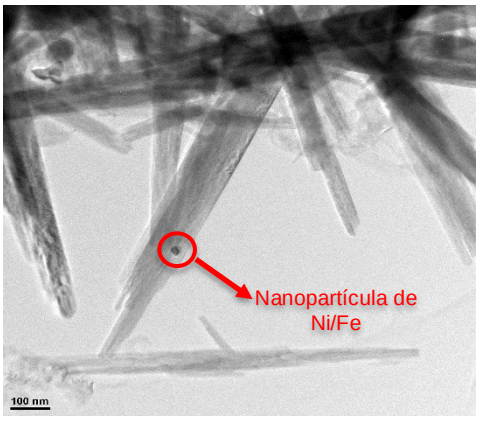


Figura 1 - Micrografía de un nanofilamento de dióxido de manganeso modificado con Fe (5.3%) y Ni (4.3%)
Imagen obtenida mediante TEM a 150000 aumentos.

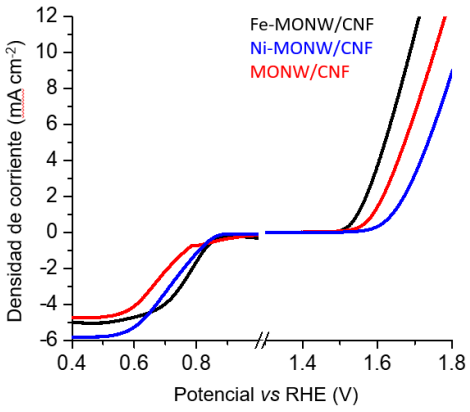


Figura 2 - Ensayos de ORR/OER con MONW-120/CNF, MONW-120 y CNF
Ensayos en RDE a 1600 rpm, velocidad de barrido 5 $mV{\cdot}s^{-1}$; electrolito KOH 0.1 M.

Agradecimientos
Los autores agradecen la financiación del Gobierno de Aragón al grupo de investigación T06_17R. C. Alegre también agradece al Ministerio de Economía, Industria y Competitividad su contrato Juan de la Cierva (IJCI-2017-32354) y N. Villanueva agradece al Gobierno de Aragón su contrato pre-doctoral DGA.

P-023

EFECTO DEL DOPADO CON NITRÓGENO DE XEROGELES DE CARBONO EN LA ACTIVIDAD DE CATALIZADORES FE-N-C PARA PILAS DE COMBUSTIBLE

Tema: T10. Biocatálisis, Electrocatálisis y Fotocatálisis.

L. Álvarez-Manuel, C. Alegre, D. Sebastián, M.J. Lázaro.

Instituto de Carboquímica, CSIC. C/. Miguel Luesma Castán, 4. 50018 Zaragoza
E-mail: lalvarez@icb.csic.es

Actualmente, uno de los mayores retos en la tecnología de pilas de combustible de electrolito polimérico (PEFCs) es la disminución del coste de los sistemas catalíticos empleados en el ánodo y en el cátodo. Una de las estrategias más exploradas es la de sustituir los catalizadores basados en Pt por otros basados en metales de transición coordinados con nitrógeno y carbono (Me-N-C, donde Me = Fe, Co y/o Mn), siendo los catalizadores Fe-N-C los más activos para la reacción de reducción de oxígeno (ORR), la reacción limitante en las pilas de combustible. Generalmente, estos catalizadores emplean negros de carbono microporosos como matrices carbonosas. En este trabajo se han sintetizado diferentes catalizadores de hierro usando como estructura carbonosa los xerogeles de carbono, previamente dopados con nitrógeno (N-CXG), con el fin de usar una matriz carbonosa con una mezcla adecuada de microporos y meso/macroporos, necesarios para una correcta difusión de especies en la pila de combustible.

Los N-CXG se obtuvieron mediante síntesis sol-gel a partir de resorcinol, formaldehído y urea (en proporción variable) y posterior carbonización a 800ºC. A continuación, se introdujo el hierro mezclando los N-CXG en un molino de bolas planetario con acetato de hierro y posterior pirolisis a 1050 ºC. Los catalizadores obtenidos se han caracterizado mediante fisisorción de nitrógeno, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y análisis elemental. La actividad hacia la ORR de los catalizadores obtenidos se ha determinado en una celda de tres electrodos con electrodo de disco rotatorio (RDE) y electrolito H_2SO_4 0.5M. Los catalizadores se nombran como Fe-N-CXG-X, siendo X la proporción urea/resorcinol (U/R).

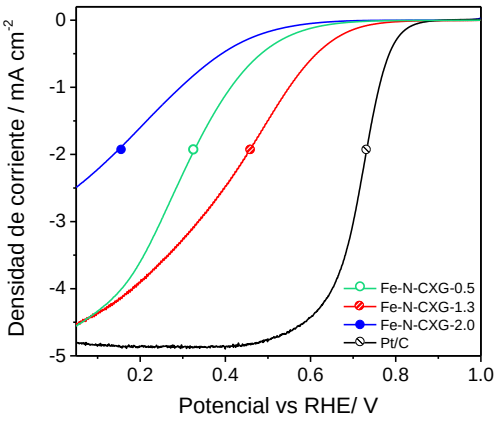


Figura 1. Curva de polarización para la ORR, en RDE a 1600 rpm en H_2SO_4 0.5M saturado con O_2 de los catalizadores obtenidos sobre N-CXG obtenidos con distintas proporciones U/R, así como de un catalizador comercial (Pt/C, Johnson Matthey, 40% peso Pt).

En la figura 1 se representa la actividad hacia la ORR de los catalizadores Fe-N-CXG en los que los CXG usados presentaban una proporción U/R= 0.5, 1.3 y 2. Se observa que la proporción urea-resorcinol de 1.3 proporciona el catalizador más activo hacia la ORR, debido que el N-CXG obtenido con U/R 1.3 presenta una mayor área superficial y un mayor contenido en N.

El catalizador de Fe-N-C más activo de entre los sintetizados en este trabajo presenta una buena actividad hacia la ORR, con un valor de potencial de inicio (0.72 V_{RHE}) cercano al de un catalizador comercial de Pt/C (0.83 V_{RHE}). La actividad intrínseca de los mismos, sin embargo, aún necesita mayor investigación para poder alcanzar las buenas prestaciones del catalizador comercial.

Agradecimientos: Los autores agradecen la financiación del Ministerio de Economía, Industria y Competitividad al proyecto ENE2017-83976-C2-1-R. C. Alegre y D. Sebastián también agradecen al Ministerio de Economía, Industria y Competitividad sus contratos Juan de la Cierva (IJCI-2017-32354) y Ramón y Cajal (RyC-2016-20944), respectivamente y L. Álvarez agradece al Gobierno de Aragón su contrato pre-doctoral DGA. Los autores quieren agradecer también la financiación de la red REPICOMES.

SECAT 2021 Nuevos Retos de la Catálisis en Química, Medio ambiente y Energía
VALENCIA
18-20 OCTUBRE 2021

P-024

ON THE ENHANCEMENT OF THE OER ACTIVITY AND DURABILITY OF SRRUO$_3$ VIA MONOVALENT K DOPING.

Tema: T10. Biocatálisis, Electrocatálisis y Fotocatálisis.

I. Rodríguez[1], D. Galyamin[1], L. Pascual[2], P. Ferrer[3], M.A. Peña[1], D.Grinter[3], G. Held[3], M.A. Salam[4], M. Mokhtar[4], K. Narasimharao[4], M. Retuerto[1], S. Rojas[1]

[1]Grupo de Energía y Química Sostenibles, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC. C/Marie Curie 2, 28049, Madrid, Spain

[2]Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC. C/Marie Curie 2, 28049, Madrid, Spain

[3] Diamond Light Source, Harwell Science and Innovation Campus, Chilton, Didcot OX11 0DE, UK. 5

[4]Chemistry Department, Faculty of Science, King Abdulaziz University, P.O Box 80200, Jeddah, 21589, Saudi Arabia

isabel.r.g@csic.es

Green hydrogen can allow to reduce carbon footprint of several key sectors or technologies. Therefore, the demand for green hydrogen is expected to increase dramatically in the coming years. Water electrolysis using renewable energy is the technology of choice for the production of green hydrogen. In the anode, water is oxidized producing O_2, protons and electrons during the Oxygen Evolution Reaction, OER ($2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$). In the cathode, H_2 is formed through the Hydrogen Evolution Reaction, HER ($4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2$). Due to the sluggish kinetics of the OER, this reaction is the limiting step of water electrolysis. Due to the very harsh oxidizing environment of the anode electrode the benchmark catalysts for the OER in acid media are based on Ru and Ir oxides. Ru phases are the most active ones; however, they are very unstable under the OER and tend to deactivate after only few OER cycles. Due to its high initial activity, $SrRuO_3$ is one of the most studied mixed oxide for the OER, but its durability is very limited.

In this work we show that the partial substitution of Sr by monovalent K cations with general formula $Sr_{1-x}K_xRuO_3$, resulted in higher OER activity and durability. The mixed oxides $Sr_{1-x}K_xRuO_3$ (x= 0.00, 0.05, 0.10 and 0.20) were synthesized by citrates method at 950ºC. The catalysts have been characterized by several techniques including XRD, XPS, TEM and electrochemical techniques. The OER performance has been evaluated using the RRDE approach in 0.1 M $HClO_4$.The activity exhibited by the catalysts requires very low overpotentials to obtain a high current density.This result is relevant since onlyRu and Ir compounds present competitive activities at an industrial level. The undoped compound loses all its activity after 2 cycles but in the case of x = 0.05 a 56 % of the initial activity is maintained after 20 reaction cycle, in the case of x = 0.10 a 63 % is maintaned and for x = 0.20 a 75 % is kept (Fig. 1). Characterization of the used samples reveal a rapid dissolution of Sr from $SrRuO_3$ during the OER. However, the presence of K stabilizes the perovskite structure, and the samples recovered after the OER display similar morphology and compostion (K, Sr and Ru) than the fresh sample (Fig 2). This result could be related to the slight increase in the oxidation state of Ru within the perovskite, favoring the stability of $Ru^{>4+}$, preventing the rapid dissolution of the structure. It could also be related to the larger size of K^+, which makes the structure slightly more symmetrical, which is also beneficial for its stability.

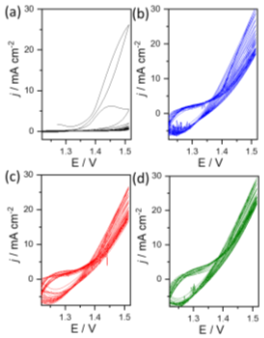


Figure 1: 20 consecutive OER cycles with the catalysts (a) $SrRuO_3$ (black), (b) $Sr_{0.95}K_{0.05}RuO_3$ (blue), (c) $Sr_{0.90}K_{0.10}RuO_3$ (red) and (d) $Sr_{0.80}K_{0.20}RuO_3$ (green).

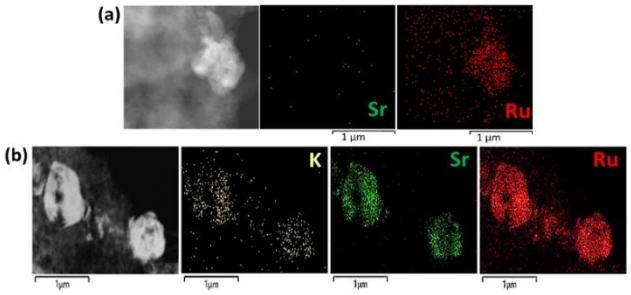


Figure 2: (a) IT-TEM images of samples (a) $SrRuO_3$ and (b) $Sr_{0.80}K_{0.20}RuO_3$ after 20 OER cycles in 0.1 M $HClO_4$.

Acknowledgement. We acknowledge PROMET-H2 project. This project has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under grant agreement No 862253. We acknowledge financial support from the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO) for the project ENE2016-77055-C3-3-R, and the Ministry of Innovation and Universities (MICIUN) for the projects PID2019-103967RJ-I00 and Ramón y Cajal contract (RyC2019-026521). The Deputyship for Research & Innovation, Ministry of Education of Saudi Arabia is acknowledged for funding this research work through the project number 341. M.R thanks L´Oréal-UNESCO for a "For Women in Science" Fellowship. Spanish MICIUN through PID2019-103967RJ-I00 and for a Ramón y Cajal research contract (RyC2019-026521). The authors acknowledge Diamond Light Source for time on the VerSoX B07-B beamline under the commissioning proposal cm-28150.

P-025

FOTOCATALIZADORES DE TIO_2 SUPERFICIALMENTE ENRIQUECIDOS EN BORO PARA LA OXIDACIÓN DEL PROPENO EN FASE GAS

Tema: T10. Biocatálisis, Electrocatálisis y Fotocatálisis.

L. Cano-Casanova[1], M. A. Lillo-Ródenas[1] M. C. Román-Martínez[1] A. Ansón-Casaos[2], J. Hernández-Ferrer[2], A. M. Benito[2], W. K. Maser[2], N. Garro[3]
1 Dpto. de Química Inorgánica e Instituto Universitario de Materiales-IUMA, Universidad de Alicante, Alicante, España
2 Instituto de Carboquímica, ICB-CSIC, Zaragoza, España
3 Institut de Ciència dels Materials (ICMUV), Universitat de València, 46980 Paterna, València, España
laura.cano@ua.es

El dióxido de titanio es muy interesante como fotocatalizador en muchas reacciones de descomposición de contaminantes ya que, además de su excelente capacidad oxidativa, es estable, inocuo, biocompatible y asequible económicamente. Sin embargo, es deseable mejorar su eficiencia fotocatalítica mediante la disminución de la velocidad de recombinación de los pares electrón-hueco, así como ampliar su intervalo de absorción hacia el espectro visible. Una de las potenciales opciones de mejora se centra en la modificación del TiO_2 con boro, lo que podría dar lugar a cambios en la energía y ocupación de los estados electrónicos en mitad de la banda prohibida del semiconductor. De acuerdo con esto, en el presente trabajo se han preparado y caracterizado catalizadores B-TiO_2 con distintas cantidades de boro, se han tratado a distinta temperatura de cristalización y se ha analizado su actividad en la reacción de fotooxidación de propeno.

La preparación de los fotocatalizadores implica las siguientes etapas: i) la mezcla de 5 ml de TTIP y 50 ml de isopropanol se agrega gota a gota, con agitación constante, a 50 ml de una mezcla de agua / isopropanol (1:1) que contiene una cierta cantidad de ácido bórico (5,10,50,100 y 230 mg). ii) El gel resultante se envejece durante 12 h, después se recoge por filtrado y se seca en un horno a 90 ºC. iii) El TiO_2 obtenido se trata térmicamente en un reactor de cuarzo horizontal en atmósfera de aire a 550 °C, aunque en algunos casos también se ha realizado el tratamiento a 450 y 350 ºC. Los fotocatalizadores, que se han nombrado como B-X-TiO_2-T, donde X es la cantidad (en mg) de ácido bórico añadido durante la síntesis y T la temperatura de cristalización (en °C), se han caracterizado mediante adsorción física de gases, difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos (XPS). Además, algunos de los materiales se han caracterizado por espectroscopía de fotoluminiscencia (PL) y en celda fotoelectroquímica (PEC). La oxidación fotocatalítica de propeno en fase gas se llevó a cabo a temperatura ambiente empleando 0.11 g de fotocatalizador y una corriente de 100 ppmv de propeno en aire, con flujo de 30 ó 60 ml/min, utilizando una lámpara UV (TL8W/05 FAM, Philips) de λ= 365 nm. El análisis del gas de salida del reactor se ha realizado mediante espectrometría de masas (OmniStar GSD 301 O1).

Los fotocatalizadores B-X-TiO_2-550 presentan propiedades texturales similares y pequeñas diferencias en el grado de cristalinidad y proporción de fases cristalinas (anatasa y rutilo). Se ha observado que la presencia de ácido bórico durante la síntesis de TiO_2 parece dificultar la formación de rutilo. Además, para las muestras B-100-TiO_2-550 y B-230-TiO_2-550 se observa un pico adicional (a 2θ = 28. 1º) que corresponde al óxido bórico (B_2O_3). El análisis por XPS de las muestras B-X-TiO_2-550 revela diferencias importantes con respecto al material B-0-TiO_2-550, y se ha observado que en las muestras B-100-TiO_2-550 y B-230-TiO_2-550 el boro está fundamentalmente presente como B_2O_3 (de acuerdo con los datos de DRX). En el resto de las muestras se deduce que hay especies B_xO_y con relación y/x inferior a 1.5. El análisis mediante XPS permite también deducir que, en las muestras con menos cantidad de boro, una mayor proporción del mismo interacciona con la titania.

La muestra B-5-TiO_2-550 presenta la mayor actividad catalítica. La caracterización de esta muestra mediante medidas de PL y PEC permite explicar dicho resultado, ya que se ha encontrado una disminución drástica de todas las bandas de PL, lo que indica una reducción en la tasa de recombinación de los pares electrón-hueco fotoexcitados. Además, el voltagrama cíclico revela que la irradiación da lugar a una activación pronunciada de ciertos estados superficiales cercanos a la banda de conducción. La temperatura de cristalización también afecta la actividad catalítica. Así, la muestra B-5-TiO_2-450 es un 10% más activa que la B-5-TiO_2-550. Esta mejora puede deberse a que con el tratamiento a 450 °C no se genera rutilo y a que el enriquecimiento superficial en boro es mayor. Además, los análisis de PL indican que este fotocatalizador presenta una menor recombinación de los pares electrón-hueco y las medidas de fotocorriente muestran un desplazamiento de la longitud de onda de absorción hacia mayores valores, lo que implica que la

energía de la banda prohibida (Eg) es menor. La combinación de estas propiedades puede explicar el buen comportamiento obtenido para la muestra tratada a 450 ºC.

Agradecimientos
Los autores agradecen la financiación económica a los proyectos PROMETEO/2018/076 (GV/Feder), RTI2018-095291-B-I00 y ENE2016-79282-C5-1-R (Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades), T03-17R (Gobierno de Aragón) y VIGROB-136 (UA).

P-026

MOS_2 Y NI-MOS_2: SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA Y FOTOCATALÍTICA PARA LA REDUCCIÓN DE CO_2

Tema: T10. Biocatálisis, Electrocatálisis y Fotocatálisis.

A. Sanz-Marco[1,2,3], J.L. Hueso[1,2,3], V. Sebastian[1,2,3], F. Balas[1,2,3] y J. Santamaria[1,2,3].
Departamento de Ingeniería Química y Medio Ambiente, Universidad de Zaragoza. c/ Mariano Esquillor, s/n; Campus Rio Ebro, Edificio I+D, 50018, Zaragoza (España). 2. Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (INMA) – Universidad de Zaragoza, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC); c/ Mariano Esquillor, s/n. 50018 Zaragoza (España). 3. Consorcio Centro de Investigación Biomédica en Red de Bioingeniería, Biomateriales y Nanomedicina (CIBER-BBN); C/ Monforte de Lemos, 3-5. 28029 Madrid (España).
arturosmarco@unizar.es

La reducción fotocatalítica de dióxido de carbono (CO_2) para la producción de hidrocarburos supone una estrategia de gran potencial tanto para la obtención de combustibles sostenibles como para mitigar los efectos del calentamiento global reduciendo la concentración de CO_2 en la atmósfera. Entre los múltiples fotocatalizadores propuestos, el disulfuro de molibdeno (MoS_2) ha recibido especial atención debido a su capacidad de absorción de luz visible, sus propiedades químicas, catalíticas, electrónicas, no-toxicidad y su abundancia. En este trabajo hemos conseguido sintetizar, caracterizar y estudiar el comportamiento catalítico y fotocatalítico de (foto)catalizadores de MoS_2 nanoestructurados. Además, conseguimos soportar nanopartículas de níquel (Ni) en su superficie mediante un proceso de deposición fotoasistida, aumentando así su capacidad fotocatalítica para la reducción de CO_2.

Mediante distintas técnicas de caracterización (TEM, RAMAN, XPS, XRD, etc.) se caracterizaron los materiales obtenidos como MoS_2 amorfo nanoestructurado con morfología de "nanoflowers". Esta estructura presenta la ventaja de exponer los bordes de las capas que forman la estructura del MoS_2. Esto, combinado con la presencia de defectos cristalinos de vacantes de azufre (V_S) debido a las condiciones de síntesis, mejoran la actividad (foto)catalítica considerablemente con respecto al MoS_2 comercial.

Para la evaluación fotocatalítica de dichos materiales se empleó un reactor de lecho fijo en discontinuo, utilizando dos lámparas LED como fuente iluminación. El procedimiento empleado en estos experimentos consiste en un primer paso el que se hace pasar una mezcla de CO_2/H_2 (1/4) hasta una sobrepresión de 0.7 bar. Una vez analizada la composición de la mezcla de gases dentro del reactor, se encienden las lámparas LED y se analiza la composición de la mezcla de gases en periodos de una hora con un micro-cromatógrafo de gases conectado on-line al reactor.

En la figura 1 a) y b) se muestra una comparación de los perfiles de productividad del MoS_2 y el Ni-MoS_2 al ser iluminados con una longitud de onda de 365 nm (UV), en las que se puede apreciar un incremento significativo de la productividad una vez se ha cargado el fotocatalizador con nanopartículas de Ni. En la figura 1 c) podemos ver el perfil de productividad obtenido en un experimento en continuo de catálisis convencional realizado con Ni-MoS_2 en continuo, calentando el lecho de catalizador a 250ºC. Después de este experimento, se utilizó el mismo lecho para estudiar su respuesta fotocatalítica bajo distintas longitudes de onda. Dependiendo de la longitud de onda empleada, la temperatura registrada en el lecho varió entre 200 y 270ºC, obteniendo este valor máximo al utilizar LEDs de 460 nm como excitación fotónica. Como se puede observar en la figura 1 d), al iluminar con dicha longitud de onda la productividad de CO es similar a la obtenida en el experimento térmico.

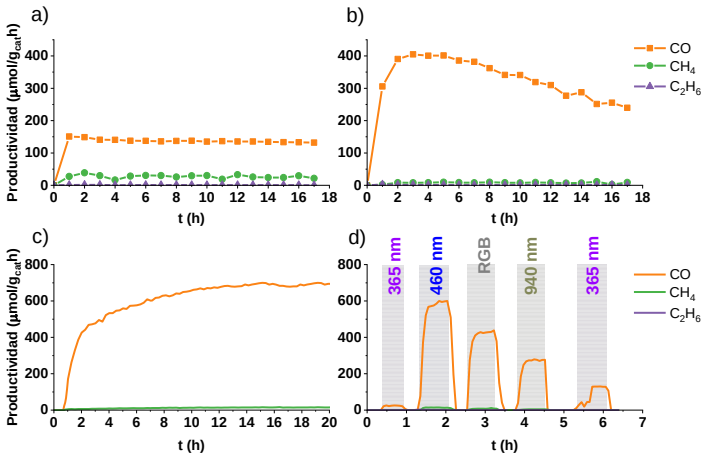


Figura 1-Ensayos de respuesta fotocatalítica y de catálisis convencional del MoS2 y el Ni-MoS2.
Ensayos de productividad fotocatalítica bajo iluminación UV del MoS2 (a) y Ni-MoS2 (b); ensayo de catálisis convencional en continuo (c) y de fotocatálisis en continuo bajo distintas longitudes de onda (d) del Ni-MoS2.

P-027

SÍNTESIS DE ORGANOSÍLICES PERIÓDICAS MESOPOROSAS CON CENTROS TIPO COBALOXIMA PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

Tema: T10. Biocatálisis, Electrocatálisis y Fotocatálisis.

M.A Navarro Núñez[1], D. Cosano Hidalgo[1], R. Rojas Luna[1] D. Esquivel[1], F.J. Romero-Salguero[1]
Departamento de Química Orgánica, Instituto Universitario de Nanoquímica IUNAN, Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales. Edificio Marie Curie, 14071 Córdoba, España
g32nanum@uco.es

Actualmente, uno de los desafíos clave a los que se enfrenta la sociedad es el abastecimiento de energía. En un futuro próximo se pretende reducir drásticamente el uso de fuentes de energía no renovables tales como el petróleo, el carbón o el gas natural y promover así el uso de energías renovables. En este ámbito, el hidrógeno juega un gran papel ya que es un vector energético ideal para reemplazar los combustibles fósiles además de ser totalmente inofensivo para el medio ambiente al producir vapor de agua como único subproducto. Aunque metales tales como el platino han mostrado gran efectividad, su elevado coste y escasez limitan su uso. Como alternativa, sistemas basados en Co, Ni o Fe han servido de inspiración para diseñar modelos fotoquímicos de producción de hidrógeno.

Los materiales periódicos mesoporosos organosílicos, denominados genéricamente PMOs, son materiales híbridos orgánico-inorgánicos sintetizados a partir de precursores disilánicos, los cuales contienen diferentes fragmentos orgánicos entre los átomos de silicio, en unas condiciones específicas. Estos materiales se caracterizan por tener estructuras muy ordenadas con elevadas áreas superficiales y volúmenes de poro. Desde su descubrimiento, este tipo de materiales se han empleado en diferentes áreas como la catálisis, la adsorción de contaminantes y los sensores, entre otras. En catálisis, la incorporación de diferentes centros ácidos, básicos o complejos metálicos han permitido su aplicación en procesos catalíticos de gran interés.

El objetivo de esta investigación es la síntesis de materiales PMOs como soportes de complejos de cobalto (llamados comúnmente cobaloximas), para que puedan ser utilizados como catalizadores heterogéneos en procesos fotocatalíticos de producción de hidrógeno.

Los materiales PMO han sido sintetizados mediante el método de co-condensación entre dos precursores silánicos-(1,2-bis(trietoxisilil)etano y 2-(4-piridiletil)trietoxisilano)- con diferentes proporciones, en presencia de un agente director de la estructura (Bromuro de octadeciltrimetilamonio) y utilizando una disolución acuosa de NaOH o NH_3. Los grupos piridina incorporados en la estructura de los materiales PMO actúan como puntos de anclaje para el complejo tipo cobaloxima $Co(DH)(DH_2)Cl_2$ (siendo D dimetilglioxima). Todos los materiales han sido ampliamente caracterizados por diferentes técnicas tales como difracción de Rayos X (DRX), espectroscopia Raman e IR, análisis elemental y RMN de ^{13}C, entre otras. Los diferentes catalizadores sintetizados han sido estudiados en el proceso fotocatalítico de producción de hidrógeno en presencia de trietanolamina (TEOA) y Eosin Y como agente donador de electrones y fotosensibilizador, respectivamente.

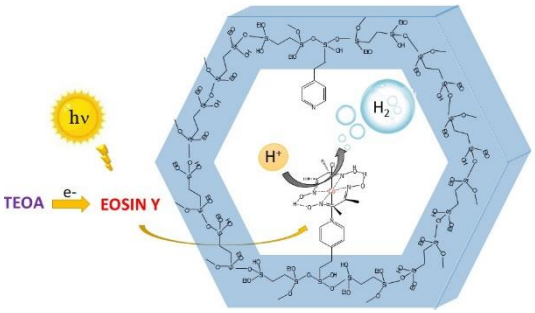


Figura 1. Esquema de la producción fotocatalítica de hidrógeno

Agradecimientos
Los autores agradecen a la Fundación Ramón Areces, al Ministerio de Ciencia e Innovación de España por el proyecto RTI2018-101611-B-I00, a la Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía (grupo FQM-346) y a los Fondos Feder.

P-028

CATALIZADORES CUPT SOPORTADOS EN MATERIALES DE CARBONO PARA LA ELECTRO-REDUCCIÓN DE CO_2

Tema: T10. Biocatálisis, Electrocatálisis y Fotocatálisis.

M. Gutiérrez[1], S. Pérez-Rodríguez[1], D. Sebastián[1], M. J. Lázaro[1]
1 Instituto de Carboquímica, CSIC. Miguel Luesma 4, 50018 – Zaragoza (Spain)
manuelgutierrezroa@gmail.com

La reducción de CO_2 por vía electroquímica es una alternativa novedosa con altas expectativas de cara a la reutilización de corrientes concentradas de CO_2, con el fin de obtener productos de alto valor añadido (como alcoholes e hidrocarburos) con aplicaciones energéticas o para la síntesis química. Sin embargo, uno de los principales inconvenientes de la reacción de reducción de CO_2 (CO_2RR) es la alta estabilidad de esta molécula bajo condiciones ambientales, lo que implica la necesidad de utilizar una gran cantidad de energía para obtener cantidades razonables de dichos productos. Además, la reducción de CO_2 viene inevitablemente acompañada de la evolución de hidrógeno cuando se lleva a cabo en electrolitos acuosos.

En este contexto, la utilización de catalizadores altamente activos y selectivos hacia los compuestos de interés se torna esencial para aumentar la eficiencia de la reacción. Entre los diferentes sistemas catalíticos, los catalizadores basados en cobre son los más prometedores para la electro-reducción de CO_2 debido a la actividad única de este metal a la formación de hidrocarburos, alcoholes y aldehídos. Sin embargo, se requieren altos sobrepotenciales para alcanzar densidades de corriente sustanciales. Una posible solución es el uso de catalizadores bimetálicos usando cobre y un metal noble (por ejemplo, Pt). De este modo, la presencia del metal noble es de utilidad para disminuir el sobrepotencial de la reacción mientras que el cobre permite modular la selectividad a compuestos derivados de la reducción de CO_2. Además, el uso de un soporte adecuado con alta área superficial permite dispersar la fase activa (normalmente en forma de nanopartículas), mejorando la utilización del metal y la distribución del CO_2 en la superficie del catalizador y, por tanto, favoreciendo el proceso y disminuyendo el coste del electrodo. Por ello, el uso de nanopartículas metálicas soportadas en materiales de carbono representa una vía prometedora para la electro-reducción de CO_2.

En este trabajo se han estudiado las propiedades fisicoquímicas y el comportamiento electroquímico de catalizadores bimetálicos CuPt soportados sobre materiales de carbono (CuPt/C, 20% en peso de cobre) para la reacción de electro-reducción de CO_2. Los catalizadores se sintetizaron siguiendo una ruta de dos etapas. En primer lugar, se prepararon nanopartículas de Cu soportadas en carbono mediante un método de impregnación-reducción usando borohidruro de sodio como agente reductor. Seguidamente, el Pt se incorporó mediante desplazamiento galvánico con el objetivo de obtener una superficie enriquecida del metal más noble. Se realizaron diferentes variaciones experimentales en los tiempos de reducción del Cu y la adición del Pt, así como el pH del medio, con el fin de optimizar la metodología de síntesis. Asimismo, se utilizaron diferentes ratios atómicos de Cu:Pt para estudiar su influencia en la CO_2RR.

Los resultados de difracción de rayos X (XRD), plasma de acoplamiento inductivo (ICP) y microscopía electrónica de transmisión (TEM) confirmaron la deposición de nanopartículas de CuPt en la superficie del material de carbono con una carga metálica y ratio atómico similares a los valores nominales. Por otro lado, la actividad de los catalizadores hacia la electro-reducción de CO_2 se evaluó en una celda electroquímica de tres electrodos con una disolución de $KHCO_3$ 0,1 M saturada de CO_2 usando técnicas como la voltamperometría cíclica y la cronoamperometría. Los ensayos electroquímicos mostraron que los electro-catalizadores obtenidos son activos para la reducción de CO_2, demostrando la efectividad del método de síntesis utilizado. Además, mediante estudios de adsorción y oxidación electroquímica de CO y de CO_2 previamente reducido a diferentes potenciales se investigó la influencia del catalizador en la naturaleza de las especies que intervienen en la CO_2RR: una mayor presencia de Pt en el catalizador bimetálico dio lugar a una mayor actividad para la evolución de hidrógeno y a la adsorción de especies derivadas de la reducción de CO_2 (por ejemplo, CO) en la superficie del catalizador, mientras que la formación de compuestos no adsorbidos fue más favorable en electrodos con proporciones más altas de Cu.

Agradecimientos
Los autores desean agradecer al Ministerio de Economía, Industria y Competitividad la concesión del proyecto de referencia ENE2017-83976-C2-1-S y al Gobierno de Aragón por la financiación al Grupo de Conversión de Combustibles (DGA T06_17R). S. Pérez-Rodríguez agradece además al Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades por la concesión de su contrato Juan de la Cierva-Incorporación (Ref. IJC2018-037299-I).

P-029

FABRICACIÓN DE ELECTRODOS FOTOACTIVOS PARA LA ESCISIÓN DE LA MOLÉCULA DE AGUA A PARTIR DE TINTAS BASADAS EN NANOCELULOSA

Tema: T10. Biocatálisis, Electrocatálisis y Fotocatálisis.

C. Martínez-Barón, J.M. González-Domínguez, A. Ansón-Casaos, J. Hernández-Ferrer, W.K. Maser, A.M. Benito
Instituto de Carboquímica, ICB-CSIC, Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza.
alanson@icb.csic.es

La fotocatálisis se suele considerar como una de las posibles alternativas para la producción de hidrógeno verde por escisión de la molécula de agua. En este sentido, además de solventar los problemas de eficiencia en la conversión solar a hidrógeno, es necesario fabricar fotocatalizadores con elementos abundantes y mediante procesos sostenibles, que permitan un escalado de los mismos.
En esta comunicación, se presenta la preparación de fotoánodos basados en nanopartículas de TiO_2 mediante aerografía, utilizando una tinta que únicamente lleva agua como disolvente y celulosa nanocristalina (NCC) como agente estabilizante. En primera instancia, el TiO_2 se depositó sobre óxido de estaño fluorado (FTO), siendo este uno de los sustratos más ampliamente estudiados en aplicaciones solares. Sin embargo, y debido a las dificultades que surgen a la hora de sintetizar dicho compuesto, se propone aquí su sustitución por películas de nanotubos de carbono de capa única (SWCNT) depositadas sobre vidrio. Estas películas de carbono presentan una excelente conductividad superficial, estando además basadas en tintas acuosas estabilizadas con NCC, lo cual hace posible su procesado mediante la técnica de espray.

Parte experimental

Las nanopartículas de TiO_2 se sintetizaron por un método sol-gel a partir de isopropóxido de titanio [1]. Los SWCNT se compraron a Carbon Solutions Inc., USA (calidad P2-SWNT). La NCC se sintetizó a partir de celulosa microcristalina comercial (Sigma-Aldrich, Ref. 310697) siguiendo un procedimiento recientemente publicado [2]. Los SWCNT se dispersaron en una suspensión acuosa de NCC mediante un protocolo que incluye tratamientos de ultrasonidos y centrifugación. Asimismo, el TiO_2 se dispersó en una suspensión de NCC en agua aplicando ultrasonidos. Las tintas de TiO_2 y SWCNT se utilizaron para fabricar electrodos fotoactivos mediante pintado por espray automático con una máquina provista de un cabezal de ultrasonidos (Nadetech). Los electrodos constituidos por FTO fueron tratados a 450ºC en aire durante 120 minutos, mientras que aquellos compuestos por películas de SWCNTs se sometieron a la misma temperatura, pero sólo durante 30 minutos.
La actividad fotocatalítica de los electrodos frente a la oxidación de agua se evaluó en una celda de 3 electrodos, usando Ag/AgCl como electrodo de referencia, una barra de grafito como contraelectrodo y Na_2SO_4 0,1M como electrolito. La fotocorriente se midió mediante voltametría cíclica y en experimento potenciostático. Se iluminó con un simulador solar de laboratorio (lámpara de xenón de 150W de LOT-Oriel GmbH) [3, 4].

Resultados

Los electrodos de TiO_2(NCC)/FTO muestran actividad fotocatalítica en oxidación de agua, tanto en las medidas por voltametría cíclica bajo iluminación, como en los experimentos a potencial constante. En este último caso, dependiendo del espesor de la capa de TiO_2, la fotocorriente puede decaer sustancialmente en los 2 primeros minutos de medida, para mantenerse relativamente estable hacia el minuto 5 (aproximadamente 100 $\mu A \cdot cm^{-2}$).
El electrodo de TiO_2(NCC)/SWCNT(NCC) también presentó actividad fotocatalítica, siendo de menor intensidad (del orden de 10 $\mu A \cdot cm^{-2}$) que en el caso del TiO_2(NCC)/FTO. Con todo, el hecho de que se haya observado dicha actividad abre una vía para la optimización de este tipo de fotoelectrodos, que sólo contendrían elementos abundantes no críticos. Además, se utilizan métodos de procesado más sostenibles y respetuosos con el medio ambiente, que pueden basarse en el uso de agua como único disolvente y de técnicas de recubrimiento ventajosas y escalables como la aerografía.

Referencias

[1] Ansón-Casaos, A. et al. Evaluation of Sol-Gel TiO_2. *Chem. Eng. J.* **2015**, 277, 11–20. https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.136
[2] González-Domínguez et al. *Biomacromolecules*. **2019**, 20 (8), 3147–3160. https://doi.org/10.1021/acs.biomac.9b00722
[3] Ansón-Casaos, A. et al. *ChemElectroChem*. **2017**, 4 (9), 2300–2307. https://doi.org/10.1002/celc.201700321
[4] Hernández-Ferrer, J. et al. *Electrochim. Acta* **2019**, 298, 279-287. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.12.085

Agradecimientos
Financiación de MICINN y AEI (PID2019-104272RB-C51/AEI/10.13039/501100011033), y Gobierno de Aragón (Grupo Reconocido GCNN T03_20R).

P-030

EFICIENCIA DE LAS NANOPARTÍCULAS DE TIO_2 DISPERSADAS E INMOVILIZADAS EN SEPIOLITA Y VIDRIO DE BAJO PUNTO DE FUSIÓN EN LA DEGRADACIÓN DE PESTICIDAS

Tema: T10. Biocatálisis, Electrocatálisis y Fotocatálisis.

B. Villajos[1], S. López-Esteban[2], S. Mesa-Medina[1], C. Pecharromán[2], K. Jiménez[3], D. Hermosilla[3,4], A. Gascó[3], M. Faraldos[1*], A. Bahamonde[1]

1 Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC. C/ Marie Curie, 2. 28049 Madrid
2 Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC. C/ Sor Juana Inés de la Cruz,3. 28049 Madrid
3 Departamento de Ingeniería y Gestión Forestal y Ambiental, Universidad Politécnica de Madrid, Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Montes, Forestal y del Medio Natural, C/ José Antonio Novais 10. 28040 Madrid
4 Departamento de Ingeniería Agrícola y Forestal, Universidad de Valladolid, Escuela de Ingeniería de la Industria Forestal, Agronómica y de la Bioenergía, Campus Duques de Soria. 42005 Soria.

mfaraldos@icp.csic.es

La presencia de contaminantes orgánicos en el agua es un problema que puede llegar a pasar desapercibido, puesto que frecuentemente estos compuestos están presentes en muy baja concentración, incluso en los límites de detección analíticos. Los pesticidas constituyen una fuente importante de contaminación debido a la explotación intensiva de los recursos naturales. La fotocatálisis heterogénea es un proceso de oxidación avanzada sostenible, limpio y eficiente que encuentra su máxima eficacia para bajos caudales de agua y bajas cargas de contaminante. El objetivo de estos tratamientos es obtener agua con calidad suficiente para su reutilización en usos urbanos, industriales, agrícolas, recarga artificial, o conservación y gestión de espacios naturales.

Figura 1- Esquema de las nanopartículas de fotocatalizador dispersas en el soporte

El TiO_2 es un fotocatalizador ampliamente estudiado y utilizado en procesos fotocatalíticos, pero su aplicación a nivel práctico requiere mejorar algunos aspectos en cuanto a su reutilización. En este trabajo se ha analizado el efecto de la inmovilización de las nanopartículas de TiO_2 (Oxisulfato o P25) dispersas en una matriz de sepiolita o sobre un vidrio de bajo punto de fusión, VBPF (Figura 1), así como la conformación del catalizador. La proporción de TiO_2-soporte tiene que optimizarse específicamente para cada caso para obtener agregados con resistencia mecánica y eficiencia fotocatalítica.

El objetivo es aumentar la dispersión de las nanopartículas de TiO_2 en la matriz del soporte, lo que puede aportar funciones adicionales físicas, químicas o co-catalíticas, además de favorecer la recuperación y reutilización del catalizador.

Las reacciones se han llevado a cabo en un reactor irradiado por arriba con una lámpara con tres líneas de 10 LEDs cada una, de diferente λ (365, 385 y 395 nm), con agitación para favorecer la aireación de la mezcla. Se analizan los contenidos de pesticidas a distintos tiempos de reacción mediante HPLC y el TOC al inicio y final de cada proceso.

Tabla 1- Constantes cinéticas y grado de fotodegradación, para cada pesticida y conversión del carbono orgánico total.
Condiciones de reacción: $C_{pesticidas}$= 5 mg·L^{-1} x 3; 0,25 g_{cat}·L^{-1}; $V_{reacción}$=200 mL; $t_{reacción}$= 300 min; $I_{radiación}$=750 mA; λ=365, 385 y 395 nm.

Catalizador	$k_{pirimetanil}$ (min^{-1})	$k_{imidacloprid}$ (min^{-1})	$k_{metomilo}$ (min^{-1})	X_{TOC} (%)	$X_{pirimetanil}$ (%)	$X_{imidacloprid}$ (%)	$X_{metomilo}$ (%)
31%TiO_2 P25-Sep	$7,1·10^{-1}$	$4,6·10^{-1}$	$2,6·10^{-2}$	86	100	100	100
TiO_2 oxisulfato-Sep 600ºC	$2,5·10^{-2}$	$6,5·10^{-2}$	$1,0·10^{-2}$	59	100	99	100
TiO_2 P25-5% VBPF 490ºC	$4,8·10^{-3}$	$6,7·10^{-3}$	$1,2·10^{-3}$	17	92	100	74
TiO_2 P25-5% VBPF 550ºC	$5,5·10^{-3}$	$9,5·10^{-3}$	$2,0·10^{-3}$	42	99	100	99

Los resultados (Tabla 1) muestran que todos los pesticidas se degradan efectivamente casi por completo en prácticamente todos los casos, aunque queda un valor residual de intermedios que, en el caso del TiO_2 P25-5% VBPF 490ºC es importante (eliminación de TOC < 20%), además de la inestabilidad mecánica observada por la baja temperatura de cohesión. El soporte y el procedimiento utilizados para dispersar las nanopartículas determina el comportamiento del fotocatalizador, afectando a la velocidad de degradación de los pesticidas.

Agradecimientos
Este trabajo ha sido financiado por el proyecto I+D+i del Ministerio de Ciencia e Innovación con Ref. RTI2018-094958-B-I00 MCIU/AEI/FEDER, UE y por el contrato predoctoral del MCIU y la AEI con Ref. PRE2019-089049.

P-031

ELABORACIÓN DE FOTOBIOELECTRODOS MODIFICADOS CON $CUGAS_2$ E HIDROGENASA *DESULFOVIBRIO VULGARIS* HILDENBOROUGH

Tema: T10. Biocatálisis, Electrocatálisis y Fotocatálisis.

Gabriel Luna-López,[a] I. A. C. Pereira,[b] José Carlos Conesa,[a] Moumita Rana,[c] Juan José Vilatela,[c] Juan Manuel Coronado-Carneiro,[a] Ana Iglesias-Juez,[a] Antonio L. De Lacey,[a] Marcos Pita[a]

[a]*Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Spain*
[b]*Universidade Nova de Lisboa, Portugal.*
[c]*IMDEA Materiales, Spain*
gabriel.luna@csic.es

Con el objetivo de desarrollar electrodos capaces de fotoproducción de H_2 en la región del espectro visible, se llevó a cabo la síntesis de un calcogénido, el sulfuro ternario $CuGaS_2$, que es un semiconductor de tipo p. El *bandgap* y la posición de sus bandas son prometedoras para llevar a cabo la evolución de H_2 a partir de agua. Así pues, en este trabajo se indaga en la síntesis del calcogénido, su inmovilización sobre el electrodo de FTO (óxido de estaño dopado con flúor) y la adhesión de la enzima hidrogenasa procedente de *Desulfovibrio vulgaris* Hildenborough. La inmovilización de la enzima se estudió por adsorción y por unión covalente (electrografting). De cara a aumentar la conductividad eléctrica y mejorar la transferencia de carga, se deposita también una capa de fibras de nanotubos de carbono (CNTf) entre el semiconductor y la enzima. Los electrodos han sido caracterizados con microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (XRD) e isotermas de adsorción, entre otras. La actividad fotocatalítica ha sido evaluada mediante voltamperometrías cíclicas y cronoamperometrías, iluminando tanto por delante como por detrás del electrodo.

Electrodo	Fotocorriente delante ($\mu A/cm^2$)	Fotocorriente detrás ($\mu A/cm^2$)
Hasa Adsorción	-2,19	-0,69
Hasa Unión Cov.	-0,95	-2,19
CNTf+Hasa Adsorción	-3,18	-4,83
CNTf+Hasa Unión cov.	-0,91	-2,23

Tabla 1- Fotocorrientes obtenidas para cada electrodo.
Fotocorrientes obtenidas por cronoamperometría a -0,6V, iluminando por delante y por detrás

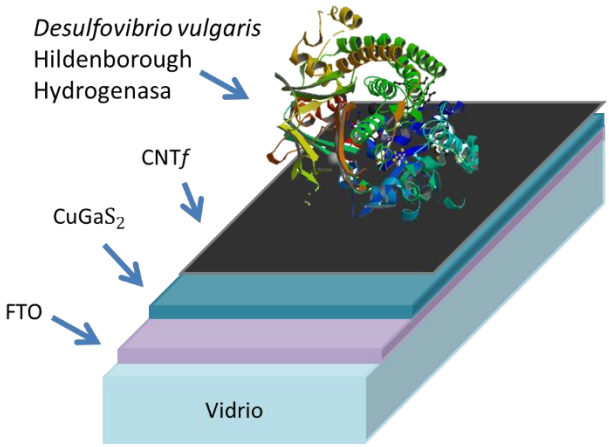


Figura 1-Esquema del electrodo
Capas y composición del electrodo desarrollado

Agradecimientos – Los autores agradecen a la "Comunidad de Madrid" por su apoyo en el marco del Proyecto FotoArt-CM (S2018/NMT-4367) a través del Programa de Actividades de I+D entre Grupos de Investigación de la Comunidad de Madrid en Tecnologías 2018, cofinanciado con fondos estructurales.

P-032

CLÚSTERES DE TÁNTALO OCTAÉDRICOS DIRIGIDOS A LA PRODUCCIÓN DE H_2 ASISTIDA POR LUZ.

Tema: T10. Biocatálisis, Electrocatálisis y Fotocatálisis.

D. Guevara [1], M. Shamshurin[2], M. Sokolov[2], P. Atienzar[1], M. Feliz[1]
1Instituto de Tecnología Química (Universitat Politècnica de València – Consejo Superior de Investigaciones Científicas), Avd. de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, España.
2 Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, 3 Akad. Lavrentiev Ave., Novosibirsk, 630090, Russian Federation.
daguecor@posgrado.upv.es

La producción de hidrógeno molecular a partir de luz solar es una de las vías de producción de energía más atractivas del futuro. En el marco de la química sostenible, existe un especial interés en el uso de materiales foto- y electroactivos formados por elementos abundantes en la corteza terrestre para la obtención de H_2 a partir de la luz solar y agua, como fuentes inagotables de energía.

Los clústeres octaédricos de metales de los grupos V y VI con halógenos son materiales con propiedades fotofísicas y redox útiles para la conversión de energía solar en combustibles y compuestos químicos de interés industrial. Entre estos compuestos destaca la reactividad fotoquímica de los clústeres de tántalo, que ha sido menos explorada que los análogos del grupo VI. Dichos materiales poseen una unidad clúster de tipo $\{Ta_6X_{12}\}^{n+}$ (n = 2, 3, 4; X = Cl, Br, I) que está formada por 6 átomos metálicos organizados en forma de octaedro mediante enlaces metal – metal y 12 halógenos puente. Además, esta unidad clúster está rodeada por 6 ligandos terminales o apicales (L), generalmente neutros o aniónicos, para dar lugar a clústeres de fórmula general $[Ta_6X_{12}L_6]^{n+/n-}$ (figura 1).

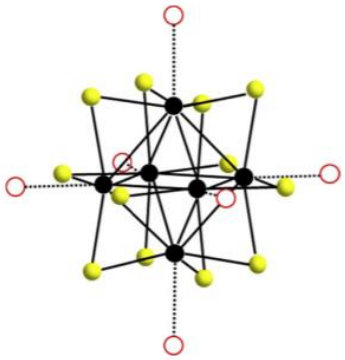


Figura 1-Estructura del clúster $[Ta_6X_{12}L_6]^{n+/n-}$.

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de los clústeres $[Ta_6Br_{12}(H_2O)_6]Br_2$, $[Ta_6I_{12}(H_2O)_6]X_2$ (X = Cl, I) mediante las técnicas de UV-Vis, fluorescencia, RAMAN, EM-ESI SEM-EDS, voltametría cíclica y cronoamperometría asistida por luz, así como su aplicación en estudios de reactividad y catalíticos para la reacción de fotorreducción del agua a H_2.

P-033

ELECTRO-REFORMADO DE ETANOL EN CELDA PEM: EVOLUCIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS EN FUNCIÓN DEL MODO DE OPERACIÓN

Tema: T10. Biocatálisis, Electrocatálisis y Fotocatálisis.

A. Rodríguez-Gómez[1], F. Dorado[1], A. de Lucas-Consuegra[1], C.G. Sacedón[1], A.R. de la Osa[1]
1 Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas, Universidad de Castilla-La Mancha, Avda. Camilo José Cela 12, 13071, Ciudad Real, España
Alberto.RGomez@uclm.es

En los últimos años, los dispositivos electrocatalíticos han atraído una gran atención debido a la creciente demanda energética, junto con la preocupación por la sustitución de los combustibles fósiles. En este contexto, el reformado electrocatalítico de alcoholes tales como el etanol, se ha postulado como una alternativa prometedora debido a su posible integración en los procesos de biorrefinería para la producción combinada de H_2 verde y productos químicos de alto valor añadido. Estudios recientes han demostrado la viabilidad de esta tecnología mediante el uso de catalizadores anódicos bimetálicos soportados en materiales carbonosos (PtRu/C, PtNi/C, PtCo/C). No obstante, los trabajos relacionados con la coproducción de compuestos orgánicos de interés industrial son escasos en la literatura actual, limitándose a estudios fundamentales en semicelda sin el correspondiente escalado a celdas de dos compartimentos (verdadera aplicación industrial). Por ello, en este trabajo se estudió la evolución de la distribución de productos, conversión de etanol y comportamiento electrocatalítico del sistema atendiendo a dos modos de operación clásicos en la industria: discontinuo y continuo. El proceso de electro-oxidación se llevó a cabo en un reactor de flujo tipo PEM (proton exhange membrane) con un área efectiva de 5 cm^2 en condiciones suaves de operación (1 atm y 80 ºC). En el compartimento anódico se alimentó una corriente acuosa de etanol (4 M) y en el catódico, una corriente de agua desionizada. El experimento en discontinuo se llevó a cabo durante 12 h a una intensidad fija de 1 A (~ 0.95 V), donde la totalidad de la corriente de salida (EtOH no convertido y productos de reacción) se recirculó a la entrada del reactor a excepción del H_2 generado. De esta manera se maximiza la producción de compuestos orgánicos de interés industrial mientras que la producción de H_2 tiene lugar en continuo y de forma constante. En líneas generales, se observa una variación considerable en la selectividad y conversión de etanol, alcanzándose en esta última valores cercanos al 30 % (Figura 1.a). Mientras que la selectividad hacia acetaldehído y acetato de etilo disminuyen con el tiempo de reacción, la producción de ácido acético se ve incrementada y con ello la eficiencia del proceso de electro-reformado. Para el ensayo en continuo se emplearon dos celdas PEM conectadas en serie simulando el comportamiento de un stack industrial. Esta configuración permite evaluar la actividad electrocatalítica en cada una de las etapas de reacción analizando la distribución de productos a la salida de cada reactor. Aunque las condiciones de operación fueron idénticas en ambas celdas, se observa que la distribución de productos varía en la segunda etapa de reacción impulsando el consumo de acetaldehído y, por tanto, incrementándose la selectividad hacia ácido acético hasta el 29 % (casi el doble que con una única celda). Al igual que en el experimento anterior, la producción de H_2 fue faradaica y directamente proporcional a la intensidad eléctrica aplicada. Todo ello sugiere que el aumento de concentración de acetaldehído a la entrada del reactor favorece la cinética de producción de ácido acético, incrementando la cantidad de H_2 que se produce vía acetaldehído.

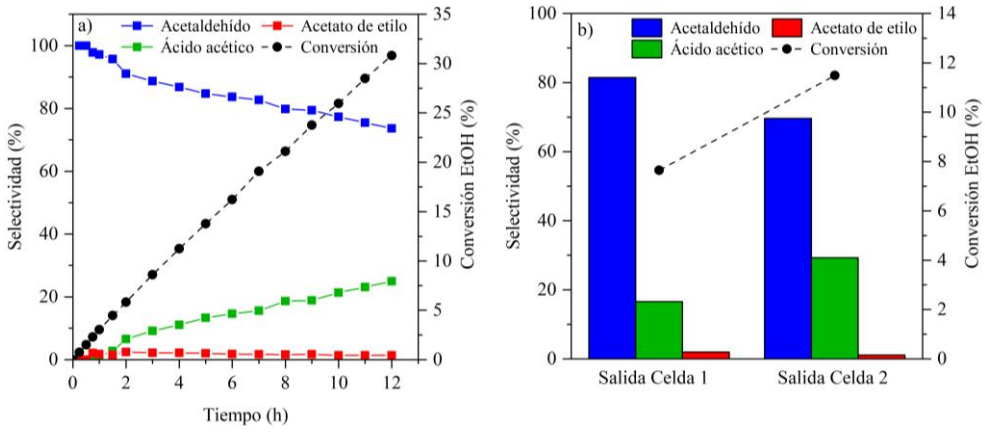


Figura 1- Evolución de la distribución de productos y conversión de etanol. a) Modo de operación discontinuo; 1 celda (PtNi/C); Condiciones: 1 A, 80 ºC y 1 atm. b) Modo de operación en serie; 2 celdas (PtNi/C); Condiciones: 1 A, 80 ºC y 1 atm.

P-034

PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO POR FOTORREFORMADO DE GLICERINA SOBRE MEZCLAS FÍSICAS CUO-TIO_2

Tema: T10. Biocatálisis, Electrocatálisis y Fotocatálisis.

J. Martín-Gómez[1], J. Hidalgo-Carrillo[1], V. Montes[1,2], R.C. Estévez-Toledano[1], J.C. Escamilla[1], A. Marinas[1], F.J.Urbano[1]

1 Departamento de Química Orgánica, Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica (IUNAN), Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, 14071 Córdoba

2 Dirección actual: Universidad de Extremadura, Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Facultad de Ciencias, Instituto Universitario de Investigación del Agua, Cambio Climático y Sostenibilidad (IACYS), Badajoz

alberto.marinas@uco.es

El hidrógeno es considerado un combustible limpio, dado que su oxidación origina, únicamente, agua. No obstante, en la actualidad, se obtiene fundamentalmente de fuentes fósiles. En el presente trabajo se aborda su generación mediante fotorreformado de glicerina, subproducto de la producción de biodiésel. De este modo, el hidrógeno se obtiene a partir de una fuente renovable, como es la biomasa. El proceso consiste en la iluminación de una disolución acuosa de glicerIna, utilizada como agente de sacrificio, en condiciones anaerobias, temperatura ambiente y en presencia de un fotocatalizador heterogéneo, lo que da lugar a la generación hidrógeno y dióxido de carbono. El fotocatalizador más empleado es el TiO_2, si bien presenta una rápida recombinación electrón-hueco. Como alternativa, se suelen emplear metales (fundamentalmente nobles, como el Pt) que actúan como sumideros de los electrones, aumentando la producción de hidrógeno. En esta comunicación, se recurre al empleo de un metal no noble y, por tanto, más asequible económicamente, como el CuO. Además, se emplean mezclas físicas CuO-TiO_2, en lugar de recurrir a métodos de síntesis más complejos y caros.

Se estudió el efecto en la producción de hidrógeno de parámetros como la temperatura de síntesis del CuO (obtenido por tratamiento con NaOH de una disolución acuosa de acetato de cobre), la temperatura de calcinación del CuO o la relación CuO-TiO_2 en las mezclas físicas.

Se observó un efecto sinérgico entre ambos semiconductores, logrando mayores valores de producción con los sólidos con partículas de CuO más pequeñas. Además, los ensayos con mezclas físicas CuO-TiO_2 en el intervalo 1-10% p/p mostraron que aunque los valores de producción de hidrógeno aumentan con el contenido en CuO, los mayores valores expresados por gramo de CuO se lograron con el sólido con menor contenido en CuO (1%).

Los estudios mediante EPR evidenciaron la existencia de un ciclo catalítico entre el CuO y especies de Cu(I) o Cu(0) (Figura 1). Asimismo, experimentos mediante voltamperometría cíclica sugirieron que el ciclo catalítico es Cu(II)/Cu(0)/Cu(II). Además, experimentos adicionales evidenciaron que los electrones se transfieren desde el TiO_2 a las especies de cobre y luego a los protones para la generación de hidrógeno gas. Los perfiles TPR de los catalizadores recuperados tras la reacción mostraron un desplazamiento del pico de reducción del CuO a temperaturas más bajas, lo que apoyaría la interacción TiO_2-CuO favoreciendo el ciclo catalítico Cu(II)/Cu(0)/Cu(II).

Bajo nuestras condiciones de reacción, se obtuvieron 88 $mmol \cdot g^{-1}$ de hidrógeno tras 5h de reacción sobre una mezcla física CuO-TiO_2 (10/90 p/p), producción comparable a la lograda, en idénticas condiciones, con un sistema 1,5% Pt/TiO_2.

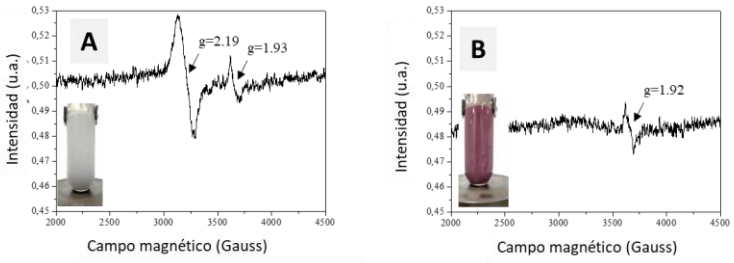


Figura 1. Experimento EPR sobre una suspensión de una mezcla física CuO-TiO_2 (10/90 p/p) en una disolución acuosa de glicerina al 10%. A) Antes de irradiación, mostrando señales de glicerol y CuO a g=1.93 y g=2.19, respectivamente. B) Tras irradiación con luz UV, evidenciando la formación de Cu(I) o Cu(0) (desaparición de la señal a g=2.19). Los insertos muestran fotos de los viales, pudiéndose apreciar el correspondiente cambio de color.

Agradecimientos
Los autores agradecen la financiación del MINECO (ENE2016-81013-R (AEI / FEDER, UE), MICIIN (PID2019-104953RB-I00), Junta de Andalucía y FEDER (P18-RT-4822), así como al Programa Operativo de Empleo Juvenil 2014-2020.

P-035

ILUMINACIÓN HOMOGÉNEA Y EFICIENTE DE MICRORREACTORES MEDIANTE EL USO DE UNA ESFERA INTEGRADORA

Tema: T10. Biocatálisis, Electrocatálisis y Fotocatálisis.

D. Sanz Carrillo[1], C. Saenz Gamasa[1,2], B. Hernández Salueña[1,2], I. Pellejero Alcázar[1], L.M. Gandía[1,2]

1 Instituto de Investigación en Materiales Avanzados y Matemáticas (INAMAT2), Universidad Pública de Navarra (UPNA), Campus de Arrosadia, 31006 Pamplona, España.

2 Departamento de Ciencias. Universidad Pública de Navarra (UPNA). Campus de Arrosadía, 31006 Pamplona, España.

diego.sanz@unavarra.es

En los campos de fotoquímica y fotocatálisis, el control y la determinación precisa de las características de la iluminación son fundamentales a la hora de determinar la eficiencia de una reacción o caracterizar un fotocatalizador. En la bibliografía se constata que las soluciones adoptadas para iluminar las muestras son muy variadas y generalmente se encuentran descritas o analizadas muy someramente. Esto en particular introduce incertidumbres sobre los resultados y, cuando menos, imposibilita la comparación con los resultados obtenidos en otros experimentos o por otros grupos de investigación. La solución a este problema sería disponer de un sistema de iluminación eficiente, controlable y versátil capaz de adaptarse a diferentes diseños de dispositivos fotocatalíticos.

Con este objetivo hemos diseñado un sistema de iluminación para microrreactores y dispositivos similares basado en el concepto de esfera integradora, un dispositivo bien conocido presente en multitud de instrumentos de medida óptica como espectrofotómetros de mano o de laboratorio. En esencia, una esfera integradora es una cavidad esférica cuya superficie interna está recubierta por un material altamente reflectante, típicamente con una reflectancia mayor que 0,95 en el rango espectral de interés. Una esfera integradora convenientemente diseñada garantiza una irradiancia constante e isótropa en su interior, la cual además puede medirse con facilidad.

La esfera construida para este trabajo permite realizar mediciones en batch y en flujo continuo. Está formada por dos semiesferas que pueden separarse para acceder a su interior y colocar la muestra estudiada. Dispone de puertos de entrada para las fuentes de luz y para la medida de la irradiancia en la esfera mediante un espectrofotómetro. En la Figura 1 se muestra la semiesfera inferior, con un microrreactor sujeto en los soportes de muestra, antes de colocar la semiesfera superior para la realización de un experimento.

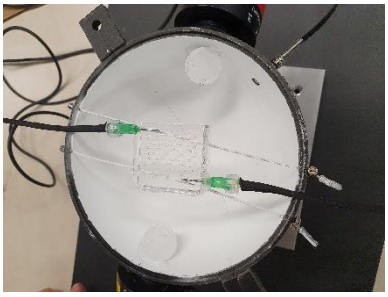


Figura 1 – Esfera integradora
Semiesfera inferior con el microrreactor en posición de medida

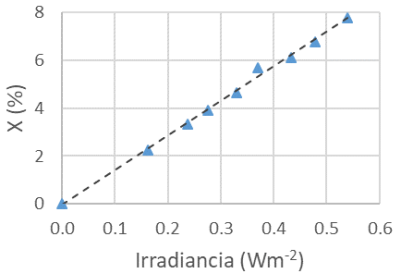


Figura 2 – Actinometría
Efecto de la irradiancia en la esfera sobre la fracción de actinómetro convertida.

Actualmente se está llevando a cabo un exhaustivo programa experimental para el estudio y caracterización de este sistema de iluminación. Puede anticiparse aquí que presenta una respuesta satisfactoria. La irradiancia recibida por una muestra colocada en su interior puede determinarse mediante la lectura directa con el espectrofotómetro. Es posible además calibrar de forma precisa dicha respuesta utilizando un método estándar como la actinometría. Como ejemplo se muestra en la Figura 2 la fracción *X* (%) de actinómetro (ferrioxalato de potasio 6 mM) convertido en el microrreactor, operando con un caudal de 30 mL/h, en función de la irradiancia en la esfera. Como puede apreciarse la respuesta es lineal (R^2=0.996) lo que permite una fácil calibración del sistema.

Agradecimientos
Queremos agradecer la financiación recibida por parte de la Agencia Estatal de Investigación (proyectos PID2019-106687RJ-I00/AEI/ 10.13039/501100011033 y RTI2018-096294-B-C31) y el Gobierno de Navarra (proyecto PC091-092 FOREST2+).

P-037

CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES SUPERFICIALES DE ZEOLITA LSX MEDIANTE CROMATOGRAFÍA INVERSA

Tema: T2. Caracterización.

J.M. Gómez[1], C. Redondo[1], E. Díez[1], A. Rodríguez, J.I. Monago[1], N. Conte[1]

1 Grupo CyPs, Departamento de Ingeniería Química y Materiales, Universidad Complutense de Madrid, Avda. Complutense s/n, 28040, Madrid, España. segojimgm@ucm.es

Los metales estratégicos se definen como aquellos que, debido a su escasez y dificultad de extracción mediante técnicas convencionales, tienen un alto valor de mercado. Dado que dichos metales son muy utilizados en, por ejemplo, baterías, su recuperación es fundamental, a partir por ejemplo de aguas residuales, una de las tendencias más recientes. Entre las diferentes técnicas utilizadas para la eliminación de los metales de aguas residuales, cabe destacar la adsorción, que presenta las ventajas de tener bajo coste de operación, y de ser especialmente adecuada cuando se requiere una elevada selectividad hacia un metal o el enriquecimiento de éste a partir de concentraciones traza. Uno de los parámetros más importantes para determinar si un sólido es adecuado como adsorbente son sus propiedades superficiales, especialmente cuando los adsorbatos son iones metálicos. Para caracterizar estas propiedades, una técnica muy utilizada es la Cromatografía Inversa de Gases (IGC), que consiste en relacionar, el tiempo de retención de compuestos de diferente naturaleza en una columna que contiene el sólido a caracterizar, , con las propiedades superficiales del material.

El objetivo de este trabajo es, por tanto, analizar mediante IGC las propiedades superficiales de una zeolita X de baja relación Si/Al (zeolita LSX) sintetizada en el laboratorio para evaluar su posible uso como adsorbente para la eliminación de cobalto, indio y galio de disoluciones acuosas. Para ello, se introdujeron 2,6 g de zeolita en una columna de acero inoxidable de 2,00 m de longitud y ¼ pulgada de diámetro, que posteriormente se conectó a un cromatógrafo Varían 3800. Los análisis de IGC se realizaron empleando un caudal de 30 mL/min de He como gas portador e inyectando en cada muestra 0,1 µL de compuesto a estudiar junto con 0,9 µL de aire como inerte. Los compuestos inyectados fueron los n-alcanos de C5 a C10. El intervalo de temperaturas estudiado fue desde 400ºC hasta 450 ºC, valores seleccionados basándose en la literatura previa. En la figura 1 se muestran las representaciones de los métodos de Schultz (a) y Dorris Gray (b) y para determinar el valor de γ_S^D (componente dispersiva de la energía libre superficial del sólido, mJ/m^2) de la pendiente de estas. En dichas representaciones,los parámetros γ_S^L y a, representan la componente dispersiva de la energía libre superficial del disolvente y el área transversal del mismo, respectivamente (valores bibliográficos), V_n el volumen de retención por unidad de masa, a_{CH2} el área transversal de un grupo metileno. En la tabla 1 se muestran los resultados de γ_S^D determinados por ambos métodos. Los valores obtenidos son similares a los valores bibliográficos previamente determinados para una zeolita Y, de estructura similar.

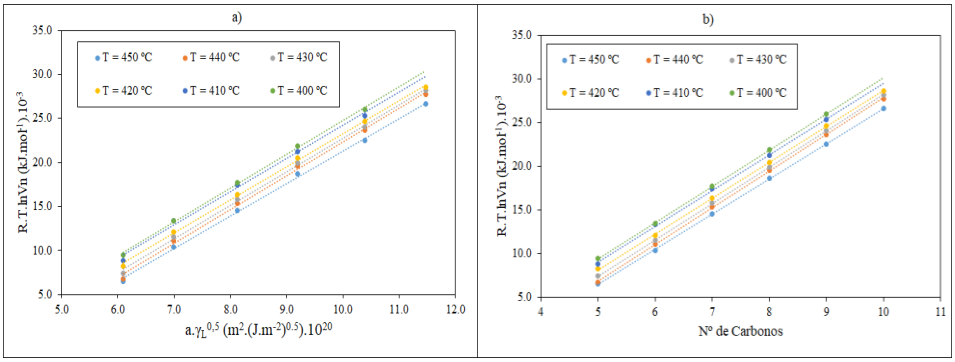


Figura 1

Representaciones de Schultz (a) y Dorris Gray (b) para la determinación del valor de γ_S^D de la zeolita LSX

Tabla 1

Valores de γ_S^D de la zeolita LSX

	400 ºC	410 ºC	420 ºC	430 ºC	440 ºC	450 ºC
γ_S^D Schultz (mJ/m^2)	101,6	98,1	97,1	99,5	101,6	93,8
γ_S^D Dorris (mJ/m^2)	92,8	89,2	90,3	92,6	94,6	87,3

Agradecimientos

Al proyecto Santander-UCM (PR108/20-07) y a la CAM por el contrato PEJ-2019-AI/IND-13004..

SECAT 2021
Nuevos Retos de la Catálisis en Química, Medio ambiente y Energía
VALENCIA
18-20 OCTUBRE 2021

P-038

ON THE DEVELOPMENT AND COMMISSIONING OF A CAPILLARY FLOW CELL FOR QUASI-SIMULTANEOUS IN SITU/OPERANDO XAS-XRD CATALYSIS STUDIES

Tema: T2. Caracterización.

W. Henao[1], J. Hernández-Fenollosa[1], P. Oña-Burgos[1], G. Agostini[2], F. Rey[1], G. Prieto[1,*]
1 Instituto de Tecnología Química (ITQ), CSIC-UPV, Av. Los Naranjos s/n 46022, Valencia, Spain.
2 ALBA-CELLS Synchrotron Light Facility, Carrer de la Llum 2-26, 08290, Cerdanyola del Vallès, Barcelona, Spain
** prieto@itq.upv.es*

Registering dynamic changes in short- and long-range atomic ordering of solid catalysts under *operando* conditions, i.e. during catalytic action under relevant operation settings, is essential for a rational design of this important class of functional materials. Synchrotron radiation X-ray absorption (XAS) and diffraction (XRD) techniques allow such studies, the challenge being to mimic the typical operation conditions and gas-solid hydrodynamics of flow reactors during spectroscopic studies. A capillary flow cell has been developed for quasi-simultaneous, *in situ* and *operando* XAS/XRD measurements aimed to be used at the new NOTOS beamline station of the ALBA synchrotron facility (Figure 1a,b). This versatile cell enables studies under realistic gas-solid operation conditions (up to 20 bar and 600 ºC), suitable for numerous catalytic reactions of interest for academy and industry.

The setup comprises a 10 cm length quartz glass capillary with 0.3 mm wall thickness and Ø 1.0 ± 0.1 mm ID appropriate for XAS applications (adequate X-ray transmittance at relevant incident beam wavelengths compared to an analog made of sapphire or carbon glass). The cell is integrated into a flow gas system (with a low total death volume, ca. 17 mL) consisting of four main mass flow controllers able to precisely feed reactive (CO_2, hydrocarbons, H_2) and inert (He, N_2, or Ar) gases with volumetric flows ranging from 0.12-6 mL·min^{-1} and 0.17-8.5 mL·min^{-1}, respectively. An additional bypass line is connected along with a programable 6-way valve that allows pulse dosing of gaseous reactants of interest with micro-volumetric precision through exchangeable µL-loops (Figure 1c). The catalyst sample (100−200 µm) is placed at the center of the capillary aligned with the x-ray beam path and packed within quartz wool plugs. The catalyst is heated by a hot air blower (Mistral System 230 V/3400 W, nozzle Ø 50 mm ID, Leister®) pointing upwards, perpendicular to the capillary. The cell delivers excellent pressure control under flow conditions (Figure 1d). Moreover, temperature gradient is limited to ±5 ºC within 1 cm of catalyst bed length (Figure 1e). The major innovation of the design is a high-speed axial rotation capability (>250 rpm) for the capillary during XRD measurements in order to minimize preferential orientations. As a first showcase application, the cell has been tested in static-capillary mode for the CO_2 hydrogenation to methanol (20 bar, 230-250ºC) by using a conventional Cu/ZnO/Al_2O_3 catalyst and tracking the reaction products by online mass spectrometry (Pfeiffer *Omnistar* quadrupole MS). We demonstrate that the capillary cell can operate as a conventional fixed-bed micro-reactor, while managing condensable products stands as the major challenge at high operation pressure. In this contribution, preliminary outcomes on the *off-line* commissioning (without assembling to the beamline) are presented and some necessary design upgrades are discussed, to enhance the functionality of this prototype for the catalysis scientific community.

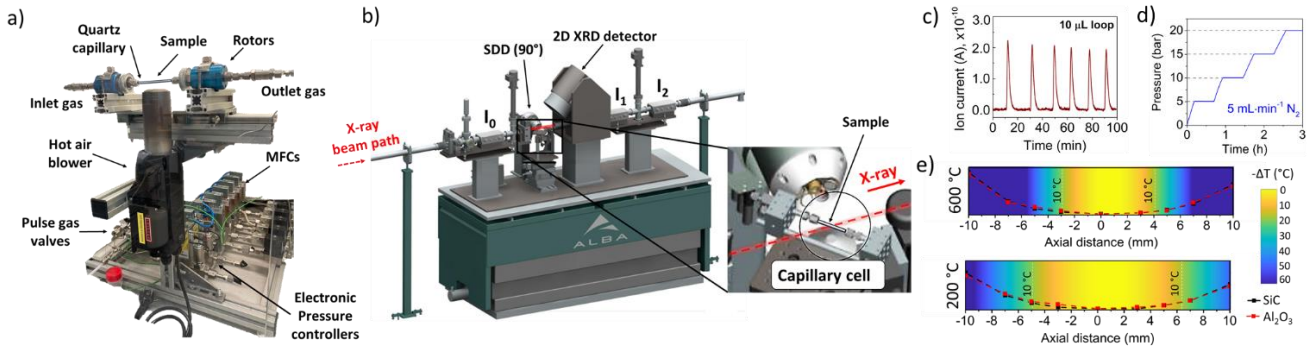


Figure 1. a) Currently developed capillary cell setup including a fully automated gas feeding system and a hot air blower. **b)** Scheme of the capillary cell assembled in the multipurpose (XAS/XRD) NOTOS beamline station of the ALBA synchrotron facility (under commissioning). **c)** Pulse dosing of 99%Ar/O_2 (10 µL) with N_2 carrier (5mL/min) as a baseline carrier gas at ambient pressure; the average residence time of the injected gas was 8 ±

1 min. **d)** Pressure control of the system with stepwise increments up to 20 bar in N_2 flow (5mL/min). **e)** Temperature gradient along the capillary filled with SiC (d_p=150 µm) or γ-Al_2O_3 (d_p=300 µm) as example packed-bed materials having different thermal conductivity, 60−120 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ @25 ºC and 26−35 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ @20 ºC, respectively.

Acknowledgments
Funding by the Spanish Ministry of Innovation through project RTI2018-096399-A-100 is gratefully acknowledged.

P-039

TEPO COMO MOLÉCULA PRUEBA PARA LA CARACTERIZACIÓN DE ACIDEZ DE BRØNSTED: ESPECIES E INTERCAMBIO

Tema: T2. Caracterización.

José M. Fraile y Elisabet Pires
Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (ISQCH), CSIC-Universidad de Zaragoza, C/ Pedro Cerbuna 12, 50009 Zaragoza.
jmfraile@unizar.es

Aunque el óxido de trietilfosfina (TEPO) ha sido usado para la caracterización de la acidez de Brønsted en diferentes tipos de sólidos ácidos, los desplazamientos químicos (δ) de ^{31}P encontrados no son directamente comparables con los determinados en disolución para la determinación del número aceptor de Gutmann (AN). Esto es debido a las condiciones completamente diferentes en las que se hacen las medidas. En el caso de sólidos, la cantidad de TEPO adsorbido es próximo a la estequiométrica, mientras que en disolución el ácido es utilizado como disolvente y el valor es extrapolado a dilución infinita (δ_{AN}), con lo que la relación molar ácido/TEPO tiende a infinito.

En este trabajo hemos determinado la variación de δ en disolución de $CDCl_3$ para relaciones molares ácido/TEPO por debajo y por encima de la estequiométrica con ácidos de Brønsted de muy diferente pK_a, desde trifluoroetanol (pK_a = 12,4) hasta ácido tríflico (trifluorometanosulfónico, pK_a = −5,9). En todos los casos se obtienen gráficas con dos zonas muy diferenciadas (Figura 1 izquierda). Con cantidades de ácido por debajo de la estequiometría 1:1, la recta obtenida es un reflejo del equilibrio en disolución entre TEPO libre y la especie ácido-TEPO 1:1. Por tanto, con dicha recta podemos calcular el valor de δ de dicha especie, que hemos denominado $\delta_{1:1}$. Estos valores se asemejan más a los determinados en sólidos de similar naturaleza y valor de pK_a, y además permite la determinación en disolución de ácidos que no son líquidos a temperatura ambiente. Además, $\delta_{1:1}$ correlaciona con el valor de pK_a del ácido (Figura 1 derecha) con dos pendientes diferentes, para valores de pK_a mayores y menores que el del TEPO. Al aumenta la cantidad de ácido por encima de la estequiométrica 1:1, el valor de δ sigue subiendo con una pendiente que depende del tipo de ácido (Figura 1 izquierda). Para explicar esta observación se plantea la hipótesis del establecimiento de un equilibrio entre la especie ácido-TEPO 1:1 y una especie $(ácido)_2$-TEPO, que también podría existir en sólidos en casos de alta densidad superficial de sitios ácidos.

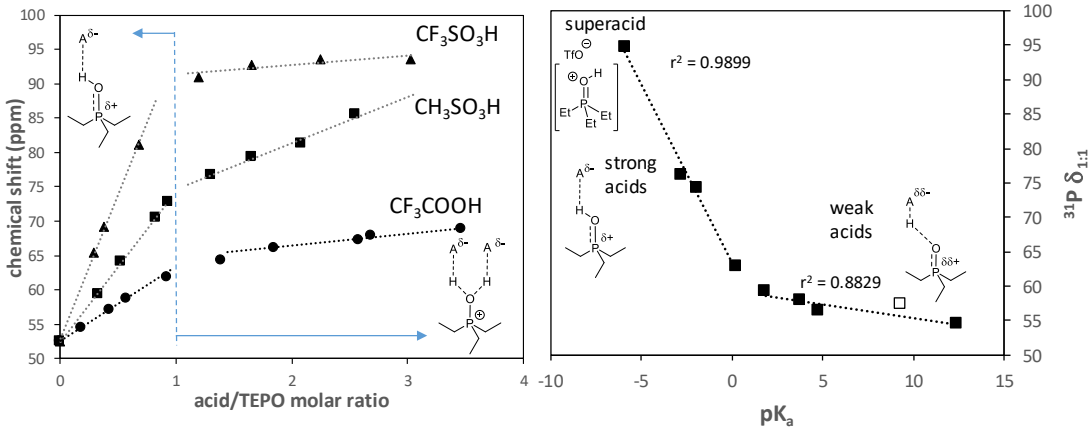


Figura 1
Izquierda: Variación del desplazamiento químico de 31P con la relación molar ácido/TEPO en disolución para tres ácidos de Brønsted de diferente pK_a. Derecha: Correlación del valor de $\delta_{1:1}$ con el pK_a en dos zonas.

Resultados preliminares con sólidos (sílice) indican una tendencia similar, con un intercambio relativamente rápido entre TEPO fisisorbido y quimisorbido en los sitios ácidos, y la formación de diferentes especies en la superficie, dependiendo de la cantidad de TEPO adsorbido.

Agradecimientos
Ministerio de Ciencia e Innovación (proyecto RTI2018-093431-B-I00), Gobierno de Aragón (grupo E37_20R co-financiado con Feder 2014-2020 “Construyendo Europa desde Aragón”)

SECAT 2021
Nuevos Retos de la Catálisis en Química, Medio ambiente y Energía
VALENCIA
18-20 OCTUBRE 2021

P-040

ESTUDIO DE ESPECIES DE PLATA EN ZEOLITAS DE PORO PEQUEÑO MEDIANTE RMN EN ESTADO SÓLIDO Y ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA

Tema: T2. Caracterización.

A de Marcos-Galán[1], J. Martínez-Ortigosa[1], J. A. Vidal-Moya[1], G. Almeida[2], A. E. Palomares[1], M. Jiménez-Ruiz[2], T. Blasco[1], F. Rey[1].
1 Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Av de los Naranjos, s/n Edificio 6C, 46022 Valencia
2 Institut Laue-Langevin, ILL (71 avenue des Martyrs, 38042, Grenoble, France)
ademar@itq.upv.es

Los materiales basados en metales soportados con tamaño de partícula nanométrico presentan un gran interés por sus propiedades estructurales, físicas, electrónicas, magnéticas, ópticas y catalíticas. Sin embargo, su preparación es complicada por su gran tendencia a aglomerarse y formar partículas grandes. Una estrategia para estabilizar los clusters o partículas de pequeño tamaño es su encapsulación dentro de los poros y cavidades de las zeolitas. Las zeolitas con plata (Ag-zeolitas) tienen propiedades opto-electrónicas, biocidas, adsorbentes o catalíticas muy atractivas, debido a la capacidad de este metal de modificar su estado de oxidación y agregación, lo que por otra parte genera incertidumbre sobre las especies presentes durante aplicación.

En este trabajo se han sintetizado diferentes zeolitas de poro pequeño (LTA, CHA y RHO) con una relación Si/Al ≈ 4 y se ha incorporado cantidades de Ag similares (Ag/Al ≈ 5-15%) con el objetivo de determinar la influencia de la estructura zeolítica en las especies de plata formadas. Los materiales se han caracterizado por diversas técnicas, fundamentalmente por RMN (Bruker Avance III HD 400 MHz), y por UV-Vis (UV-Vis Cary 5000 equipado con un accesorio de reflectancia difusa Praying Mantis Harrick, utilizando $BaSO_4$ como estándar).

La figura 1 muestra los espectros de RMN de ^{109}Ag en las zonas de Ag^0 y Ag^+ de las zeolitas AgCHA, AgLTA y AgRHO evacuadas a 400 ºC. La zeolita AgLTA muestra una señal a $\delta\,^{109}$Ag = 5261 ppm característica de Ag^0, mientras que la zeolita AgCHA da dos señales anchas a $\delta\,^{109}$Ag = -30 ppm y $\delta\,^{109}$Ag = -150 ppm en la región de Ag^+. Los espectros de UV-Vis (no mostrados) confirman la formación de nanopartículas metálicas en la zeolita AgLTA y la presencia de Ag^+ y de clústeres de plata en AgCHA. Para la zeolita AgRHO evacuada a 400 ºC no se observa ninguna señal en el espectro de RMN de ^{109}Ag. Aunque la interpretación de los espectros necesita un estudio más detallado, los resultados obtenidos indican que las especies de plata formadas dependen de la estructura de la zeolita.

La influencia de la topología de la red se observa también en las muestras reducidas con H_2 a 400 ºC, ya que la plata está formando nanopartículas en la zeolita AgCHA y clústeres en la zeolita AgRHO. Estas dos zeolitas se evaluaron como catalizadores en la reacción de oxidación catalítica selectiva de NH_3 (NH_3-SCO) para dar N_2 y H_2O, que es el método más prometedor para la eliminación de las emisiones de este contaminante. Los resultados indican que las nanopartículas que se forman en la AgCHA son activas en esta reacción, mientras que los clústeres en AgRHO son prácticamente inactivos.

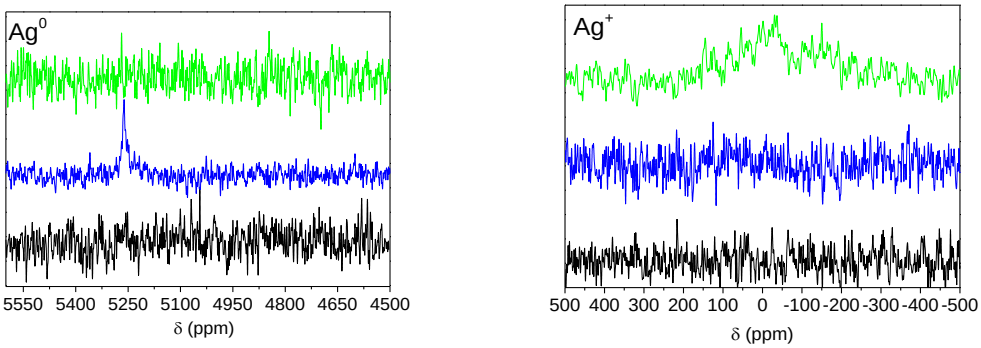


Figura 4: Espectros normalizados de RMN de ^{109}Ag en las zonas de Ag^0 (izquierda) y Ag^+ (derecha) de las zeolitas evacuadas a 400ºC: AgCHA (verde), AgLTA (azul) y AgRHO (negra).

Agradecimientos
Esta investigación ha sido financiada por una beca predoctoral SEV-2016-0683-19-2 del Programa del Severo Ochoa, el proyecto the InnovaXN-26-2019 del Institut Laue-Langevin, ILL y del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades a través del proyecto RTI2018-101784-B-100.

P-041

PERFORMANCE EVALUATION OF CUO-TIO2 CATALYST FOR SOLAR HYDROGEN PRODUCTION TOGETHER WITH WATER DETOXIFICATION AND DISINFECTION IN PILOT SCALE

Tema: T2. Caracterización.

A. Ruiz-Aguirre[1], J. G. Villachica-Llamosas[1], M. I. Polo[1], A. Cabrera-Reina[2], G. Colón[3], J. Peral[4], S. Malato[1].
1 Ciemat-Plataforma Solar de Almería, Ctra. De Senés s/n 04200, Tabernas, Almería, Spain.
2 Programa Institucional de Fomento a la Investigación, Desarrollo e Innovación (PIDi), Universidad Tecnológica Metropolitana, Ignacio Valdivieso, 2409, San Joaquín, Santiago, Chile.
3 Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (Centro Mixto Universidad de Sevilla-CSIC), Américo Vespucio s/n, 41092, Sevilla, Spain.
4 Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, Edifici Cn, 08193, Bellaterra, Cerdanyola del Vallés, Spain.
alba.ruiz@psa.es

Hydrogen is gaining renewed and rapid attention in Europe and around the world. It can be used as a feedstock, a fuel or an energy carrier and storage, and the most important thing is its non-emission of CO_2 and almost no air pollution when used. The potential of hydrogen in the fight against climate change lies in its ability to replace fossil fuels in those applications with greater complexity of decarbonisation, such as maritime and air transport or some industrial processes. In addition, as briefly mentioned above, it also has great potential as a seasonal (long-term) energy storage system, accumulating energy for long periods of time that can then be used on demand. However, nowadays, hydrogen represents a modest fraction of the global and EU energy mix, and is still largely produced from fossil fuel, mainly from natural gas or coal, resulting in the emission of 70 to 100 million tonnes CO_2 annually in the EU. Hydrogen produced through renewable sources, the so-called green hydrogen, results essential to support EU's commitment to reach carbon neutrality by 2050 and for the global effort to implement Paris Agreement while working towards zero pollution. The main way to produce green hydrogen is by electrolysis of water using electricity from renewable energies. However, today renewable and low-carbon hydrogen are not yet competitive compared to fossil-foil hydrogen. To achieve this, abundant and cheap renewable energy and an efficient scalable technology are needed. Renewable alternatives to this technology are been studied to promote the decarbonisation of the economy. Such is the case of the use of solar energy to achieve water splitting via photocatalysis.

Plataforma Solar of Almeria (PSA) is constituted by large experimental facilities, including several compound parabolic collector (CPC) pilot plants primarily intended to optimize solar photo-collection in the photo-reactor tube. Specifically, it has a pilot plant designed for the photocatalytic production of hydrogen (Figure 1). It consists of a closed stainless steel tank (27 L) fitted with gas and liquid inlets and outlets, coupled to a CPC. This latter is composed of 16 Pyrex glass tubes (irradiated length of 1401 mm). The total area and volume irradiated area are 2.10 m^2 and 14.25 L respectively. A mass flow controller is used to control the desired N_2 gas flow into the photoreactor to reach anoxic condition and to entrain continuously hydrogen produced. The work carried out in this facility can help contribute to the scalability of this technology by providing valuable information on improvements in the design of photoreactors, characterization of photocatalysts, optimization of operating conditions, etc.

In the present study, the photocatalytic performance of the production of hydrogen using the mixture CuO-TiO_2 as catalyst and glycerol as sacrificial agent is evaluated in pilot scale. Results allows to find optimal conditions at the level of concentration of sacrificial agent, concentration of catalysts, proportion of the compounds of the mixed, flow rate of N_2 gas, etc. The potential combination of hydrogen generation with the simultaneous water decontamination and disinfection is also tested. To test the former, imidacloprid, a prioriy substance under the european water framework directive, is the organic contaminant chosen while to study the latter, a standard water pathogen, *Escherichia Coli* is investigated. Satisfactory results in terms of hydrogen production, water decontamination and water disinfection are obtained. For the conditions tested, the máximum hydrogen production corresponds to a value of 86 mmol and the complete elimination of imidacloprid and Escherichia Coli is achieved in an anoxic atmosphere.

Figure 1. Solar collector of photocatalytic pilot plant for hydrogen production from PSA.

P-042

INFLUENCIA DE LA POROSIDAD Y LA FRACCIÓN AMORFA DEL TIO_2 EN LA OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE PROPENO A CONCENTRACIÓN BAJA EN FASE GAS

Tema: T2. Caracterización.

F. El Koulali, L. Cano-Casanova, M. Ouzzine, M.C. Román-Martínez, M.A. Lillo-Ródenas*
Grupo MCMA, Departamento de Química Inorgánica e Instituto Universitario de Materiales de Alicante (IUMA). Facultad de Ciencias. Universidad de Alicante, Alicante, E-03080, España.
** E-mail: mlillo@ua.es*

El auge de la fotocatálisis aplicada a distintos ámbitos, tales como aplicaciones energéticas, medioambientales o de síntesis de compuestos de elevado valor añadido, está estrechamente relacionado con la necesidad de implementar procesos eficientes, económicos y medioambientalmente sostenibles en estos campos. Dentro del ámbito de la fotocatálisis, el dióxido de titanio es uno de los semiconductores más empleados. Esto es debido a sus interesantes ventajas, empleándose tanto en reacciones en disolución, como en fase gas. A pesar de que el uso del TiO_2 está muy extendido, aún hoy en día resulta difícil predecir cuál es el mejor catalizador para una aplicación concreta y/o identificar cuáles son las propiedades del fotocatalizador que más influyen. Alentados por el interés en profundizar en este aspecto, en el presente trabajo se ha abordado cómo llevar a cabo de forma precisa, a la vez que sencilla desde el punto de vista de cálculo, una completa caracterización estructural de los fotocatalizadores de dióxido de titanio mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX), prestando atención al cálculo de la proporción de fase amorfa en el material.

Así, este estudio analiza una serie de fotocatalizadores basados en TiO_2 nanocristalino, que se han preparado mediante el método sol-gel a baja temperatura (100 ºC) utilizando tetraisopropóxido de titanio como precursor del TiO_2 y ácido acético como agente hidrolizante. Algunos materiales se han sometido a tratamientos térmicos a distintas temperaturas, entre 300 y 800 ºC, para obtener distintos grados de cristalinidad. Todos los materiales resultantes se han caracterizado desde el punto de vista textural, estructural y óptico, prestando especial atención a los datos de DRX, que se han obtenido mediante un difractómetro de Rayos X Miniflex II Rigaku con ánodo de Cu (los datos experimentales analizados corresponden a muestras basadas en cada fotocatalizador a caracterizar y un 50% de CaF_2, que se usa como patrón de cristalinidad).

Los ensayos fotocatalíticos de oxidación de propeno se han realizado en un reactor de cuarzo, usando 0.11 g de fotocatalizador y una corriente con 100 ppmv de propeno en helio, con flujo de 30 ó 60 ml/min, y dos fuentes de luz UV (Philips, 365 (UV-A) y 257.7 (UV-C) nm, referencias TL 8W/05 FAM y TUV 8W FAM, respectivamente). La concentración de propeno a la salida del reactor se ha medido mediante espectrometría de masas (Balzers, Omnistar GSD 301 01) y los correspondientes calibrados, determinándose así la conversión de propeno.

La serie de muestras analizada presenta propiedades estructurales muy variadas, con fracciones de fase amorfa en el rango 5-45%, distintas proporciones de anatasa y rutilo y distintas superficies específicas, entre 2 y 271 m^2/g, dependiendo de la temperatura del tratamiento térmico realizado. El método de caracterización utilizado ha permitido determinar de forma sencilla el porcentaje en fase amorfa de cada material, y se ha encontrado una buena correlación entre el porcentaje de fase amorfa y las propiedades texturales de los distintos fotocatalizadores caracterizados. Esto indica que es posible estimar la fracción amorfa de los fotocatalizadores de TiO_2 a partir de los datos de su caracterización textural, sin necesidad de las medidas de DRX y los cálculos correspondientes.

Estos fotocatalizadores dan lugar a conversiones de propeno muy variadas, en muchos casos superiores a las del fotocatalizador comercial de referencia P25. La porosidad y el contenido en fase amorfa del fotocatalizador han mostrado estar estrechamente relacionados con las conversiones alcanzadas. Así, los resultados obtenidos demuestran el interés en emplear fotocatalizadores con, al menos, un 10% de fase amorfa y que, por tanto, presentan una notable porosidad, lo que facilita el proceso fotocatalítico (interfacial) en estas condiciones experimentales.

Agradecimientos
Los autores agradecen la financiación económica a los proyectos PROMETEO/2018/076 (GV/Feder), RTI2018-095291-B-I00 y VIGROB-136 (Universidad de Alicante).

P-043

COMPLEJOS ZN-CO DMC COMO CATALIZADORES HETEROGÉNEOS PARA LA COPOLÍMERIZACIÓN DE CO2 Y ÓXIDO DE PROPILENO: SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y RELACIONES ESTRUCTURA-ACTIVIDAD.

Tema: T2. Caracterización.

G. Penche*, M. P. González-Marcos[1], J. R. González-Velasco[1]
Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), 48940-Leioa, Bizkaia, España.
*guillermo.penche@ehu.eus

La copolimerización con apertura de anillo de epóxidos y CO_2 constituye uno de los procesos de mayor éxito en lo que se refiere a la utilización de CO_2 en síntesis orgánica. No solo implica una vía para el almacenamiento a largo plazo de CO_2 en productos de alto valor añadido, sino que, además, los policarbonatos alifáticos obtenidos poseen propiedades tan ventajosas como pueden ser biodegradabilidad o biocompatibilidad, entre otras. A pesar de que los complejos bimetálicos de cianuro de zinc y cobalto (Zn-Co DMC) se han utilizado a nivel industrial en la copolimerización de CO_2 y epóxidos desde 1985, su rendimiento catalítico es pobre en términos de incorporación de CO_2 y generación de carbonatos cíclicos como subproducto. Aun cuando se han llevado a cabo infinidad de estrategias para tratar de superar estas desventajas, lo cierto es que las prestaciones de estos catalizadores apenas han mejorado en los últimos 50 años. El estancamiento de los catalizadores ZnCo-DMC se debe principalmente a la falta de conocimiento en torno a las propiedades intrínsecas y a la naturaleza de los centros activos de estos complejos, lo cual impide diseñar estrategias de mejora efectivas. Existen muy pocos estudios dedicados al estudio de las propiedades fisicoquímicas de los complejos Zn-Co DMC, y los existentes se basan en unas pocas técnicas de caracterización (comúnmente DRX, XPS y/o IR) cuya aplicación se limita a confirmar la identidad del material obtenido. En este sentido, se antoja necesario el desarrollo de estudio dedicados a correlacionar la estructura y propiedades químicas de los complejos Zn-Co DMC con su comportamiento catalítico.

Esta contribución proporciona un minucioso estudio de las propiedades fisicoquímicas de los complejos Zn-Co DMC llegando a correlacionar estas con la actividad catalítica de los mismos en la copolimerización con apertura de anillo de óxido de propileno (OP) y CO_2. Para ello, se han sintetizado una serie de catalizadores DMC por el método de coprecipitación empleando $ZnCl_2$ y $K_3[Co(CN)_6]_2$ como precursores y en presencia de terc-butanol (TBA) como agente complejante. La estructura de los catalizadores se modificó a partir de la relación molar de síntesis [Zn]/[Co]. En total se sintetizaron seis catalizadores con diferentes relaciones molares ([Zn]/[Co]= 0.75, 1.5, 3, 6, 12, 24). Las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores se analizaron en profundidad mediante las siguientes técnicas de caracterización: DRX, DRX a alta temperatura, FT-IR, Raman, FRX, análisis elemental, TG-MS, XPS, SEM, TEM, STEM-EDX, fisisorción de N_2, NH_3-TPD-MS. El rendimiento catalítico se estudió en la copolimerización de OP y CO_2 a 90 ºC y 20 bar de CO_2. La reacción se extendió por un tiempo de 1 h a partir del tiempo de inducción (t_{ind}) característico de la misma.

De la correlación entre las propiedades intrínsecas de los catalizadores y su comportamiento en las pruebas de actividad catalítica, se pudo concluir que la reacción de copolimerización es extremadamente sensible a la estructura cristalina de los catalizadores DMC. Estos compuestos pueden cristalizar en dos sistemas diferentes: uno cubico bien ordenado similar al de una zeolita y otro hexagonal con un orden estructural de corto alcance. El incremento de la relación molar de síntesis [Zn]/[Co] condujo a un incremento del sistema hexagonal en detrimento de la estructura cubica. A pesar de que la naturaleza de la estructura hexagonal es aún cuestionada, a través de las diversas técnicas de caracterización empleadas se pudo confirmar que dicha estructura está formada por láminas desordenadas en los que los centros activos de zinc adquieren una coordinación tetraédrica, muy distinta a la octaédrica que estos presentan en la estructura cúbica. Este transito estructural se tradujo en una disminución de la superficie específica pero un importante aumento en la densidad de centros ácidos totales y en la proporción de centros ácidos de carácter fuerte. En términos de rendimiento catalítico, el transito desde la fase cúbica a la estructura hexagonal condujo a una notable disminución en el t_{ind} así como un incremento en la velocidad máxima de copolimerización (R_{max}). Aquellos catalizadores con una relación [Zn]/[Co] menor a 3 no mostraron actividad apreciable incluso tras 8 h de reacción. La productividad (TON) de los catalizadores, así como la conversión de OP disminuyó a medida que aumento la concentración de la fase laminar, presumiblemente debido a una desactivación producida por un crecimiento descontrolado de las cadenas poliméricas generando una barrera que impide la difusión de los monómeros hasta los centros activos del catalizador. En lo que se refiere a las propiedades de los productos obtenidos; la fase laminar favoreció la incorporación de CO_2 en la cadena polimérica, pero condujo a una mayor producción de carbonato cíclico. Es decir, el aumento en la actividad se tradujo en una disminución en la selectividad. El peso molecular disminuyo con la densidad de centros

ácidos (variación en la relación monómero/iniciador) mientras que la dispersidad aumento ligeramente.

Agradecimientos
Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación por el proyecto (PID2019-105960RB-C21) y la ayuda predoctoral (PRE_2020_2_0190) y por el Gobierno Vasco (IT1297-19y).

P-044
CATALIZADORES BASADOS EN CEO2 PARA OXIDACIÓN DE CO

Tema: T3. Catálisis medioambiental.

E. Seisdedos, S. Molina-Ramírez, M. Cortés-Reyes, C. Herrera, M.A. Larrubia, L.J. Alemany
luijo@uma.es

La calidad del aire está disminuyendo continuamente debido a las emisiones de los combustibles fósiles. Los contaminantes que aparecen en estos procesos (CO, NOx, VOCs, etc) suponen un riesgo importante para la salud y el bienestar de las personas. Actualmente se utilizan catalizadores de tres vías para la eliminación de los contaminantes en la mayoría de los vehículos que emplean gasolina como combustible, y se sigue investigando en formulaciones avanzadas. Entre las alternativas, la modificación de CeO_2 para formar óxidos mixtos es una vía prometedora para su uso en sistemas pasivos de oxidación. En este trabajo se han estudiado diferentes formulaciones catalíticas basadas en óxido de cerio másico, mediante la incorporación de Ni y Pr, para analizar la capacidad de intercambio de oxígeno y el comportamiento en la reacción de eliminación de CO.

Preparación y caracterización de los catalizadores
Se ha desarrollado y sintetizado una serie de catalizadores no soportados basados en CeO_2 y modificados con Ni y Pr mediante el método de coprecipitación con precursores en forma de nitratos con una carga atómica de 80-20 Ce-Ni/Pr. Los catalizadores obtenidos fueron caracterizados mediante técnicas convencionales. Se comprobó la inserción de los metales dopantes manteniendo la estructura cristalina de tipo fluorita del cerio y promocionando la formación de vacantes de oxígeno, que pudieran estar involucradas en el proceso de oxidación.

Actividad catalítica
Se ha estudiado la capacidad de adsorción-desorción de oxígeno de los catalizadores desarrollados, así como la capacidad de intercambio de oxígeno, utilizándose un reactor de lecho fijo diferencial acoplado a una termobalanza; adicionalmente, se ha comprobado su actividad en la reacción de eliminación de CO por oxidación para su potencial aplicación en vehículos en atmósferas con contenido en oxígeno variable.

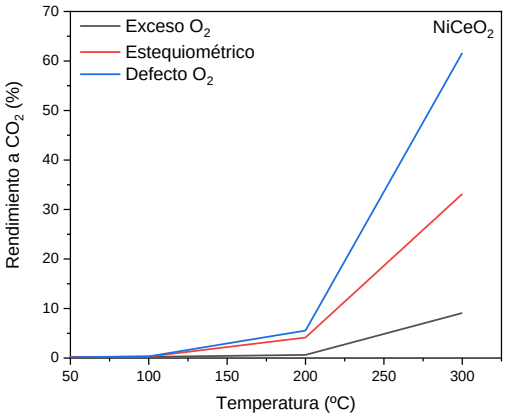


Figura 1- Rendimiento a CO_2 para el catalizador $NiCeO_2$ a distintas temperaturas y diferente relación CO/O_2 en la alimentación

La reacción de oxidación de CO se ha estudiado en diferentes condiciones oxidantes, se ha mantenido un 2%v/v de concentración de CO y se ha variado la concentración de oxígeno entre 2, 1 y 0.5%v/v, trabajando en exceso de O_2, en condiciones estequiométricas y en defecto de O_2; respectivamente, empleando un reactor diferencial de lecho fijo acoplado a un espectrómetro de masas (GHSV $5{\cdot}10^4$ h^{-1}). Se ha comprobado una mayor capacidad de intercambio de oxígeno para el material $PrCeO_2$, pero una mayor eficacia en la oxidación de CO para el catalizador $NiCeO_2$ en condiciones subestequiométricas de oxígeno, alcanzando un rendimiento del 61% a 300ºC (Figura 1), produciendo CO_2 desde baja temperatura y en todo el intervalo entre 50-300ºC, a presión atmosférica. Los catalizadores que funcionen bien en condiciones subestequiométricas de oxígeno resultan muy interesantes para su aplicación en catalizadores de coche, ya que la concentración de oxígeno disponible en el ambiente suele variar constantemente, lo que haría de la formulación $NiCeO_2$ un catalizador adecuado para su uso como un sistema pasivo para oxidación de CO.

Agradecimientos
SMR y MCR agradecen a la Universidad de Málaga por las becas predoctoral y posdoctoral obtenidas.

P-045

NUEVOS SISTEMAS CATALÍTICOS RECUPERABLES BASADOS EN NANOPARTÍCULAS DE PD INMOVILIZADAS EN DISOLVENTES BIOBASADOS: SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIÓN EN REACCIONES CATALÍTICAS DE ACOPLAMIENTO E HIDROGENACIÓN.

Tema: T3. Catálisis medioambiental.

A. Leal-Duaso[1], J. A. Mayoral[1], E. Pires[1], M. Gómez[2], D. Pla[2], I. Favier[2]
1 Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (ISQCH-CSIC) – Universidad de Zaragoza. C/ Pedro Cerbuna 12, 50009, Zaragoza, España.
2 Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée, UMR CNRS 5069, Université Toulouse 3 – Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne. F-31062 Toulouse Cedex 9, France.
alduaso@unizar.es

La mejora de la sostenibilidad de un proceso químico pasa en la mayoría de los casos por el uso de catalizadores eficaces, selectivos y recuperables, así como por el uso de disolventes seguros y benignos para la salud y el medio ambiente. Entre estos disolventes destacan, por su origen y características, los disolventes biobasados, entre los que cabe distinguir los éteres de glicerol por su versatilidad química y baja toxicidad, así como los disolventes eutécticos (DES), sustitutos más sostenibles para los líquidos iónicos. Entre los metales de transición empleados en catálisis, el paladio ha sido uno de los más utilizados, especialmente en forma de nanopartículas de gran actividad (NPs). La preparación de Pd NPs precisa de un medio que permita controlar su estabilidad y morfología, por lo que la elección del disolvente resulta de vital importancia.

En el presente trabajo se describe la síntesis de dos tipos de sistemas catalíticos recuperables basados en nanopartículas de paladio inmovilizadas tanto en éteres de glicerol biobasados, como en DES derivados de éstos. Especialmente en este último caso, el propio disolvente es capaz de estabilizar las NPs, eliminando la necesidad de utilizar estabilizantes adicionales, y evitando el uso de un agente reductor para la reducción del precursor del paladio. Una vez sintetizados los catalizadores, éstos han sido caracterizados mediante diferentes técnicas (TEM, IR, ICP, XPS, PXRD, etc.), mostrando la importancia del disolvente en la morfología, tamaño de partícula, estabilidad y reactividad de las NPs resultantes. Esto permite la elección a la carta del disolvente en función de las características deseadas para los sistemas catalíticos. Finalmente, los sistemas Pd NPs/disolvente han sido aplicados en diferentes reacciones catalizadas como en el acoplamiento de Heck de yodobenceno con acrilato de butilo o en la hidrogenación de alquenos, alquinos y compuestos carbonílicos, incluyendo la difícil semihidrogenación de alquinos a alquenos (Figura 1) con excelentes resultados, elevados rendimientos y selectividades. Los sistemas catalíticos fueron además fácilmente recuperables y reutilizables durante al menos cinco ciclos de reacción, en la mayoría de los casos sin apenas pérdida de rendimiento.

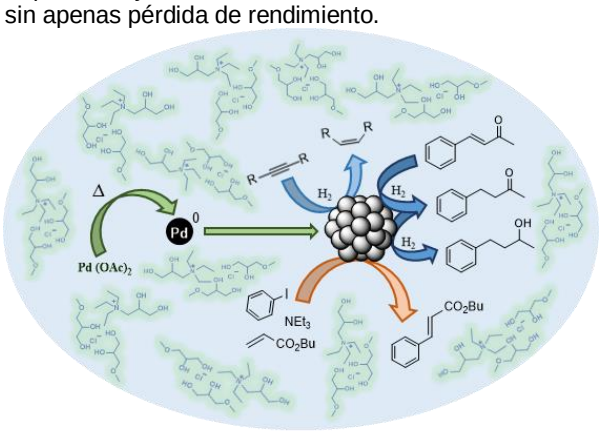


Figura 1-Síntesis y aplicación de los sistemas catalíticos inmovilizados en disolventes biobasados.

Además, se ha analizado la influencia de la naturaleza del disolvente, no solo en la síntesis de los sistemas catalíticos, si no en los resultados obtenidos en las reacciones de acoplamiento y de hidrogenación, hallando correlaciones evidentes entre la productividad catalítica y determinadas propiedades del disolvente (viscosidad, polaridad, capacidad HBD, etc.).

Agradecimientos
Los autores agradecen la financiación del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (proyecto RTI2018-093431-B-I00), Gobierno de Aragón (grupo E37_20R, co-financiado por FEDER 2014–2020 “Construyendo Europa desde Aragón”) e Interreg POCTEFA (TRIPyr EFA 308/19). A. L.-D. agradece al MECD su beca FPU (14/04338) y a la Fundación Ibercaja/CAI (beca de estancia CB 4/2018).

P-046

EXPLORANDO EL DOPAJE DE TIO_2 CON ÓXIDO DE COBRE EN UN NUEVO MICRORREACTOR DE FLUJO CONTINUO PARA LA FOTORREDUCCIÓN DE CO_2

Tema: T3. Catálisis medioambiental.

J. Fernández-Catalá[1], M. Navlani-García[1], Á. Berenguer-Murcia[1], D. Cazorla-Amorós[1]
1 Instituto de Materiales y Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante Ap. 99, E-03080 Alicante, Espain
a.berenguer@ua.es

El inevitable avance del cambio climático, directamente relacionado con el uso de combustibles fósiles para satisfacer las demandas energéticas actuales, ha impulsado la investigación hacia rutas y procesos catalíticos para el desarrollo de energías renovables y la producción de energía limpia. En este sentido, el interés hacia el estudio de nuevas reacciones catalíticas en las que los desechos se convierten en productos útiles ha aumentado exponencialmente en las últimas décadas. Concretamente, la reducción de CO_2 en productos químicos útiles aparece como una solución ideal porque no solo ayudaría a reducir el impacto ambiental derivado de las elevadas cantidades de CO_2 emitidas a la atmósfera, sino que también proporcionaría productos de valor añadido como los combustibles. En este trabajo, se han preparado una serie de fotocatalizadores mediante impregnación de una sal de cobre en la superficie de titania comercial (P25) obteniendo fotocatalizadores con un contenido de 1 % en peso de cobre. Además se ha estudiado el efecto de un secuestrador o *"scavenger"* (EtOH) en la fotorreducción de CO_2. Los materiales sintetizados en este trabajo se han caracterizado por ICP-OES, TEM, XRD, UV-VIS in situ y XPS. Los fotocatalizadores preparados han sido probados en la fotorreducción de CO_2 usando un microrreactor de flujo continuo diseñado con el objetivo de irradiar la muestra con luces UV-LED y que permite el uso de películas delgadas de catalizador. Se ha observado que, para todos los catalizadores, la incorporación de Cu mejora el comportamiento catalítico de la titania hacia la producción de metano como único producto de la reacción. Las muestras con cobre presentan el doble de actividad catalítica que la P25 sin metal (Tabla 1). La incorporación de etanol en el medio de reacción como *"scavenger"* mejora considerablemente la actividad fotocatalítica de la muestra inicial de P25 modificada con Cu, aumentando la producción de metano de 0,36 µmol g^{-1} h^{-1} para la muestra sin etanol a 116,8 µmol g^{-1} h^{-1} para la muestra usando etanol (0,02 M). Este resultado muestra que es crucial utilizar un "*scavenger"* para obtener resultados prometedores de actividad catalítica para estas muestras. Se ha observado también que la cantidad de etanol juega un papel importante, ya que se han obtenido peores actividades catalíticas para cantidades elevadas de etanol (0,68 M) (Tabla 1). Los catalizadores después de reacción se caracterizaron mediante TEM, UV-Vis y XPS, observándose mediante UV-Vis (Figura 1) que las muestras después de la reacción quedaban reducidas y con el paso del tiempo (1 h) volvían a su estado oxidado inicial, indicando que la muestra se reduce durante la reacción como también se observó mediante la técnica UV-Vis in situ durante la reacción, observándose que este proceso de reducción ocurría en los primeros 20 minutos de reacción.
Para concluir, los resultados han demostrado que es posible desarrollar fotocatalizadores eficientes que pueden trabajar en estado estacionario en un novedoso microrreactor de flujo, lo que ha permitido obtener una cantidad prometedora de metano en la corriente de gas.

Tabla 1- Actividad catalítica de los catalizadores preparados para la reacción de fotorreducción de CO_2

Catalizador	Velocidad de producción de CH_4 $\mu mol_{CH4}/(g_{cat} \cdot h)$
P25	0,15
Cu_1P25	0,36
Cu_1P25 (0,02 M EtOH)	116,8
Cu_1P25 (0,68 M EtOH)	30,6

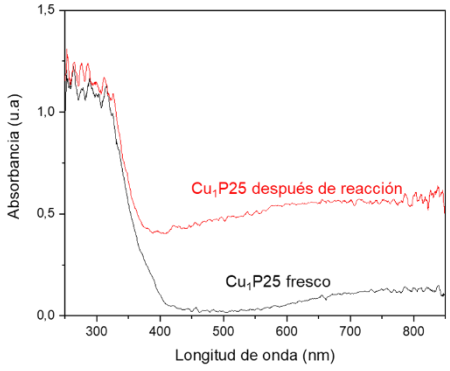


Figura 1- Espectro UV-Vis del catalizador Cu_1P25 fresco y después de reacción

Agradecimientos
Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia Innovación y Universidades y FEDER (Project RTI2018-095291-B-I00) y a la Generalitat Valenciana (PROMETEOII/2018/076) por la financiación. J.F.-C. agradece al MINECO por la beca de formación de investigadores (BES-2016-078079). M.N.-G. agradece a la Generalitat Valenciana y al Plan GenT (CDEIGENT/2018/027) por la beca Post-Doctoral.

P-047

CAN OPPORTUNISTIC CATALYTIC ACTIVE SITES BE ENGINEERED?

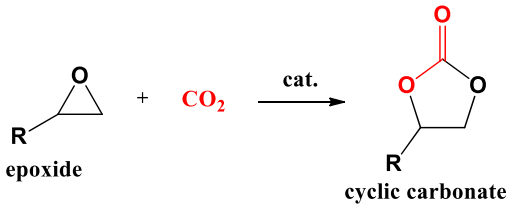
Tema: T3. Catálisis medioambiental

J.J. Delgado[1],D. Villalgordo-Henández[1], K, Vijay[2], J. Narciso[1], P, Castaño[2], E.V. Ramos-Fernández[1*]

[1] Laboratorio de Materiales Avanzados. Departamento de Química Inorgánica – Instituto Universitario de Materiales de Alicante, Universidad de Alicante, Apartado 99. E- 03080 Alicante. España
[2]Multiscale Reaction Engineering, KAUST Catalysis Center (KCC), King Abdullah University of Science and Technology (KAUST), Thuwal, 23955-6900, Saudi Arabia

**Enrique.ramos@ua.es*

The cycloaddition of CO_2 to epoxides to produce cyclic carbonates has become an important way to use CO_2 as feedstock. Cyclic carbonates are used as monomers for the production of polycarbonates or as electrolytes in batteries among others. The large number of applications of carbonates (nicely review by Cavani [1]) makes organic carbonates an interesting example of CO_2 fixation. Another important aspect of producing organic carbonates starting with CO_2 and epoxide is that it avoids traditionally used routes such as phosgenation, oxidative carbonylation or urea alcoholysis that are dangerous and produce wastes [1,2]. The CO_2 cycloaddition reaction consists basically in the opening of an epoxide ring forming cyclic carbonates upon reaction with CO_2 This reaction does not involve the reduction of the carbon atom in CO_2, what makes it less energetically demanding that other CO_2 conversion reactions. This reaction is catalysed by Lewis acid siters. In the last few years Metals Organic Frameworks have been investigated for this reaction, since they can be designed to have



Scheme 1. Synthesis of cyclic carbonates from an epoxide

Lewis acid sites.

There are several MOFs that are not designed to have Lewis acid sites either in the linker or the cluster, however, these MOFs are remarkable active in CO_2 cycloaddition reactions. So, the reaction must be catalysed where the MOF terminates (at de surface) or by defects in the crystal structure. Farha et. al. has called them MOF with opportunistic active sites[3] . A nice example of these type of materials are the ZIF-67 and ZIF-8, both material should be inactive however they catalyses the CO2 cycloaddition very efficiently.

In this contribution we have prepared preferentially orientated ZIF crystals. In this way, these materials can be designed to finish their growth on one facet or another, as chosen. The atomic connectivity of the different crystal terminations can affect the chemical nature of the external surface and consequently the catalytic properties. We have found that the most active facet of these crystals is the (100). It is predominant when ZIF-67 is synthetized as nanocubes. Other crystal morphologies that does not have (100) at the external surface barely catalyse the reaction. With these results in mind, we have been able to prepare two-dimensional ZIF-67 where only facet (100) appears. This causes that the great majority of the active centers of the crystal are exposed. Which is not the case with nanocubes.

1 T. Tabanelli, D. Bonincontro, S. Albonetti and F. Cavani, in *Horizons in Sustainable Industrial Chemistry and Catalysis*, eds. S. Albonetti, S. Perathoner and E. A. B. T.-S. in S. S. and C. Quadrelli, Elsevier, 2019, vol. 178, pp. 125–144.

2 G. Fiorani, A. Perosa and M. Selva, *Green Chem.*, 2018, **20**, 288–322.

3 M. H. Beyzavi, C. J. Stephenson, Y. Liu, O. Karagiaridi, J. T. Hupp and O. K. Farha, *Front. Energy Res.*, 2015, **2**, 63.

P-048

UTILIZACIÓN CONJUNTA DE CA Y NA EN RU-DFMS PARA LA OPERACIÓN CÍCLICA DE ADSORCIÓN DE CO_2 E HIDROGENACIÓN A CH_4.

Tema: T3. Catálisis medioambiental.

Alejandro Bermejo-López*, Jon A. Onrubia-Calvo, Beñat Pereda-Ayo, Juan R. González-Velasco, José A. González-Marcos

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

** alejandro.bermejo@ehu.eus*

El proceso cíclico de adsorción de CO_2 e hidrogenación a CH_4 sobre materiales con función dual (DFMs) muestra un interés creciente en los últimos años. Esta forma de operación elimina la etapa costosa de purificación del CO_2 necesaria para la metanación con alimentación continua de CO_2 e H_2. Los DFMs presentan un compuesto adsorbente del CO_2 y un metal que asiste la metanación del mismo. El objetivo del presente trabajo es modular la basicidad de un DFM mediante la utilización conjunta de Ca y Na para extender la ventana de temperatura con elevada producción de CH_4.

Se prepararon 5 DFMs identificados como Ru-xNa/yCa (x%/y%=0/16, 4/12, 8/8, 12/4, 16/0) sobre γ-Al_2O_3 como soporte. La síntesis se realizó mediante impregnación húmeda secuencial, en primer lugar el material adsorbente. Las propiedades físico-químicas de los DFMs se determinaron mediante adsorción-desorción de N_2, quimisorción de H_2, DRX, H_2-TPR, CO_2-TPD y TEM. La actividad catalítica se evaluó en un reactor tubular vertical, con flujo descendente. Previo al análisis, la muestra se redujo en una corriente compuesta por 10% H_2/Ar a 400 °C durante 60 min. Se monitorizaron en continuo (FTIR MKS MultiGas 2030) las concentraciones de CO_2, CH_4, CO y H_2O durante la etapa de almacenamiento/captura de CO_2 (10% CO_2/Ar, 1 min) seguida de su hidrogenación/metanación (10% H_2/Ar, 2 min), con una purga intermedia de Ar. Los experimentos se llevan a cabo con un caudal de 1200 ml min^{-1} (45000 h^{-1}), en el intervalo de temperatura 280-400 °C.

La incorporación de Ca, Na y Ru reduce la superficie específica de los DFMs en comparación con la γ-Al_2O_3 por la disminución de la cantidad de sólido mesoporoso (γ-Al_2O_3) y, en menor medida, por el taponamiento parcial de los poros de menor tamaño. Se obtienen unos valores comprendidos entre 104-111 m^2 g^{-1}. En los espectros DRX de los DFMs calcinados se aprecia un fondo perteneciente a la alúmina con picos correspondientes a RuO_2 y a compuestos nitrogenados remanentes de las sales precursoras. Sin embargo, para los DFMs ya reducidos se aprecian únicamente picos pertenecientes a Ru metálico. Esto confirma que el tratamiento de reducción a 400 °C, previo a los ensayos de actividad, es suficiente para obtener los DFMs con las fases deseadas, como también se deduce de los resultados de H_2-TPR.

La presencia conjunta de Na y Ca en el DFM favorece la dispersión del Ru. La Figura 1a muestra la evolución de basicidad débil, media y fuerte determinada a partir de experimentos CO_2-TPD para los 5 DFMs preparados. La basicidad débil predomina en el DFM que únicamente contiene Na (Ru-16Na) y la basicidad fuerte en el DFM con sólo Ca (Ru-16Ca). En los DFMs con ambos adsorbentes predomina la basicidad media, presentando la mayor el DFM Ru-8Na/8Ca.

La Figura 1b muestra la evolución de la producción de CH_4 obtenida. La máxima producción de CH_4 se obtiene a 310 °C con el DFM Ru-16Na. Su basicidad débil penaliza la captura de CO_2 a altas temperaturas y limita la producción de CH_4. Por el contrario, la máxima producción de CH_4 se obtiene a 400 ºC con el DFM Ru-16Ca. La basicidad fuerte penaliza la hidrogenación de carbonatos a bajas temperaturas. Los DFMs con ambos adsorbentes muestran una tendencia intermedia. Cabe destacar que el DFM Ru-8Na8Ca muestra una producción de CH_4 mayor que las muestras con un único adsorbente, Ru-16Na y Ru-16Ca. La promoción de la basicidad intermedia parece ser la propiedad clave que fomenta la producción de CH_4 en todo el intervalo de temperatura estudiado.

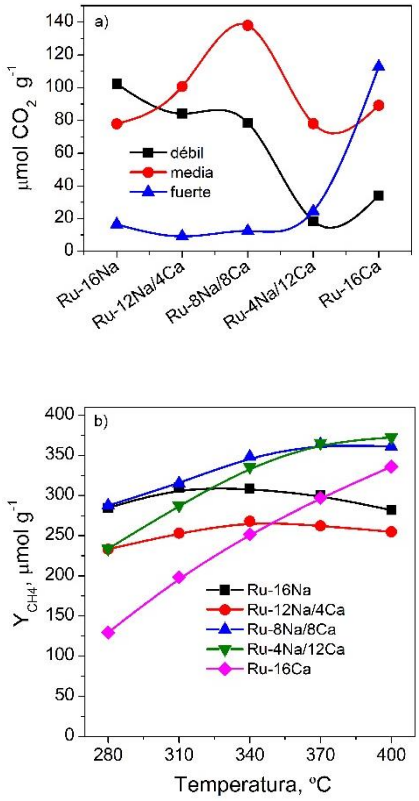


Figura 1. Evolución para los DFMs preparados de: a) la basicidad débil, media y fuerte y b) la producción de CH_4.

Agradecimientos

Se agradece la financiación recibida del Ministerio de Ciencia e Innovación (PID2019-105960RB-C21) y del Gobierno Vasco (IT1297-19). ABL agradece al MINECO la ayuda predoctoral (BES-2016-077855) y JAOC al GV la ayuda postdoctoral (DOCREC20/49).

P-049

TAILORING CO_2 ADSORPTION AND ACTIVATION PROPERTIES OF CERIA NANOCUBES BY COATING WITH NANOMETRE-THICK YTTRIA LAYERS

Tema: T3. Catálisis medioambiental.

A. Barroso-Bogeat[1,2], G. Blanco[2], J.M. Pintado[2], D. Goma[2], J.J. Calvino[2]
1 Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Farmacia, Universidad de Salamanca, Campus Miguel de Unamuno, C/ Licenciado Méndez Nieto s/n, 37007 Salamanca, España
2 Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, Campus Río San Pedro s/n, 11510 Puerto Real (Cádiz), España
adrianbogeat@usal.es, dani.gomajimenez@uca.es

Ceria (CeO_2) is a ubiquitous component in catalysts for environmental protection related processes, especially those devoted to CO_2 valorisation into a variety of high added value fuels and chemicals. In this regard, several works have pointed out the ability of ceria to activate the CO_2 molecule under mild conditions by an oxygen vacancy-assisted mechanism, thus paving the way toward the design of novel heterogeneous catalysts for the valorisation of this greenhouse gas through different conversion routes (hydrogenation, hydrocarbons reforming, etc.).

Aimed at preparing ceria-based nanomaterials with enhanced adsorption and activation properties towards the CO_2 molecule, both the surface acid-base and redox features of ceria nanocubes (CeO_2 NCs) were modulated by a novel, simple, wet chemistry synthetic strategy consisting of their coating with epitaxially-grown yttria (Y_2O_3) layers of variable thickness in the nanometre scale. This latter parameter was easily modulated by adjusting the yttrium nominal loading in the final nanomaterials (i.e., 10 and 20 at.%). The freshly prepared samples (10Y-CeO_2 NCs and 20Y-CeO_2 NCs) were characterised in terms of their physico-chemical properties, with special attention to their surface basicity and reducibility.

Nanostructural and nanoanalytical characterisation studies by electron microscopy techniques confirmed the deposition of the yttria phase as few nanometre-thick layers formed by epitaxial growth on the crystallographically well-defined facets of CeO_2 NCs (see Figure 1). Furthermore, these analyses also revealed that the fresh nanomaterials exhibit a good thermal stability, with yttrium remaining mostly concentrated at surface positions after applying thermochemical treatments at temperatures below 600 °C under both oxidising and reducing atmospheres.

On the other hand, surface doping with yttria not only improved the reducibility at low temperature and CO_2 adsorption capacity of the pristine CeO_2 NCs, but also introduced a variety of basic sites with different strength (see Table 1). Both features are considered as essential to achieve a suitable CO_2 activation at mild temperatures, which follows and oxygen vacancy-assisted mechanism, thereby closely related to the surface reducibility of the solid, and requires basic surface centres due to the acid character of the target molecule.

Finally, from the obtained results it becomes evident that controlling the yttria layer thickness enabled to easily modulate the aforesaid effects on surface reducibility and basicity of the nanostructured ceria substrate, and ultimately its ability to adsorb and activate the CO_2 molecule.

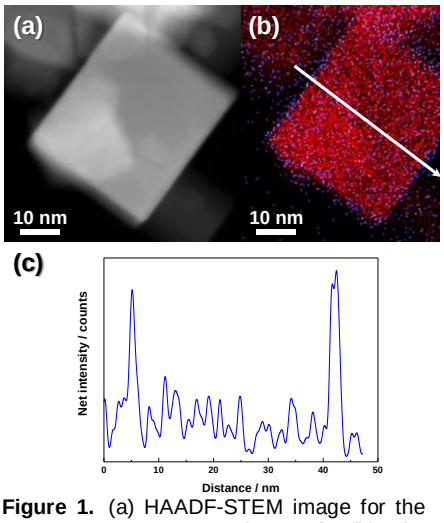


Figure 1. (a) HAADF-STEM image for the 20Y-CeO_2 NCs sample and (b) its corresponding X-EDS map (Ce, red; Y, blue). (c) Line profile of Y along the white arrow marked on (b).

Table 1. Total, reversible, and irreversible amounts of CO_2 adsorbed on the CeO_2 NCs and yttria-doped samples, as estimated from volumetric adsorption experiments at 35 °C.

Sample	Total adsorbed CO_2 / molec·nm^{-2}	Reversibly adsorbed CO_2 / molec·nm^{-2}	Irreversibly adsorbed CO_2 / molec·nm^{-2}
CeO_2 NCs	3.40	1.85	1.55
10Y-CeO_2 NCs	4.94	3.11	1.83
20Y-CeO_2 NCs	3.94	2.50	1.44

Acknowledgements
Financial support from Spanish Ministry of Science and Innovation and FEDER Program of EU (project MAT2017-87579-R), and Junta de Andalucía (groups FQM-110 and FQM-334) is gratefully acknowledged. A. Barroso-Bogeat thanks support from Universidad de Cádiz through a postdoctoral contract.

P-050

INFLUENCIA DE LA MATRIZ ACUOSA EN LA DEGRADACIÓN DE CIANOTOXINAS MEDIANTE EL PROCESO FENTON HETEROGÉNEO

Tema: T3. Catálisis medioambiental.

D. Ortiz[1], M. Munoz[1], S. Cirés[2], Z. M. de Pedro[1], A. Quesada[2], J.A. Casas[1]

1 Departamento de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Madrid, Crta. Colmenar km 15, 28049 Madrid, España.
2 Departamento de Biología, Universidad Autónoma de Madrid, Crta. Colmenar km 15, 28049 Madrid, España.
e-mail: david.ortiz@uam.es

La aparición de afloramientos (o "blooms") de cianobacterias representa un grave problema tanto para el medio ambiente como para la salud humana a escala global. En España se han detectado blooms en prácticamente todos los embalses, estimándose que afectan de forma habitual a más del 35% de ellos. Además de problemas de sabor, olor y color en el agua, estos blooms son responsables de la generación de diversas sustancias químicas incluyendo las cianotoxinas, compuestos que exhiben diferentes grados de toxicidad y dan lugar a una gran variedad de efectos sobre la salud (desde erupciones cutáneas e insuficiencia hepática hasta paro respiratorio). Debido a la alta persistencia de las cianotoxinas, y a que las Estaciones de Tratamiento de Agua Potable (ETAPs) no están diseñadas para su tratamiento, éstas no son eficientemente eliminadas de las aguas de consumo. En este contexto se hace evidente la necesidad de desarrollar tratamientos innovadores, efectivos, económicos y respetuosos con el medio ambiente. Investigaciones previas han demostrado que los procesos avanzados de oxidación y, en concreto, el proceso Fenton heterogéneo empleando magnetita como catalizador, son una alternativa prometedora para la eliminación de cianotoxinas del agua. En este Trabajo, se estudia la influencia de la matriz acuosa en la degradación mediante Fenton heterogéneo de la cilindrospermopsina (CYN), una de las cianotoxinas más extendidas a nivel global que destaca además por su alta toxicidad. Además, se están desarrollando los ensayos necesarios para determinar el impacto de los principales componentes del agua dulce, tanto iones inorgánicos (Cl^-, HCO_3^-, HPO_4^{2-}, SO_4^{2-}) como materia orgánica natural, en la eficacia del proceso.

Los experimentos de oxidación se llevaron a cabo en condiciones ambientales (25 ºC, 1 atm) y a pH_0~5 en reactores de vidrio de 20 mL. La concentración inicial de CYN se estableció en 100 $\mu g\ L^{-1}$ mientras que la concentración de H_2O_2 y catalizador (magnetita reducida a 400 ºC: Fe_3O_4-R400) se fijaron en 2 $mg\ L^{-1}$ y 0,2 $g\ L^{-1}$, respectivamente. Se realizaron ensayos con distintas matrices acuosas reales provenientes de ETAP.

El proceso Fenton heterogéneo resultó muy versátil para la oxidación del CYN en las distintas matrices acuosas reales, alcanzándose en todas ellas grados de eliminación superiores al 80% tras una hora de reacción (Figura 1). Como era de esperar, la mayor velocidad de reacción se logró empleando agua ultrapura como matriz. Por otra parte, el proceso resultó más efectivo en aquellas matrices post-ETAP que en pre-ETAP, mostrando a su vez una mayor eficacia en las matrices previamente filtradas. Resulta evidente, por tanto, que la presencia de sólidos orgánicos en suspensión disminuye la efectividad de eliminación de la cianotoxina ya que compiten por los radicales HO·. A su vez, el mayor grado de eliminación de CYN en las muestras post-ETAP con respecto a las muestras pre-ETAP se puede relacionar con la presencia de una mayor carga orgánica disuelta antes del tratamiento (6,2 mg/L y 2,1 mg/L en pre-ETAP y post-ETAP, respectivamente).

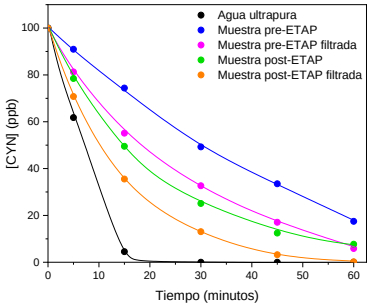


Figura 1. Efecto de las distintas matrices reales estudiadas en la eliminación de CYN mediante Fenton heterogéneo.

Agradecimientos

Los autores agradecen la ayuda recibida del Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED-2019; proyecto TALGENTOX (920PTE0102)) y del Ministerio de Economía y Competitividad de España (MINECO) a través del proyecto PID2019-105079RB-I00. Macarena Munoz agradece al MINECO la concesión de su contrato Ramón y Cajal (RYC-2016-20648). David Ortiz agradece al MIU la concesión de su contrato FPU (FPU19/04816).

P-051

AN ISOTOPIC STUDY ON OXYGEN INTERACTION AND SOOT COMBUSTION OVER CERIA-PRASEODYMIA MIXED OXIDES WITH PULSE EXPERIMENTS USING $^{18}O_2$

Tema: T3. Catálisis medioambiental.

J.C Martínez Munuera[1], M. Cortés Reyes[2], A. García García[1]
[1] Grupo MCMA, Departamento de Química Inorgánica e Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante, Carretera de Sant Vicent del Raspeig, s/n, 03690, Sant Vicent del Raspeig, Alicante.
[2] Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Campus de Teatinos, Universidad de Málaga, Málaga, E-29071.
a.garcia@ua.es

Due to their improved fuel efficiency, an increase in European and US market penetration is expected for Gasoline Direct Injection (GDI) vehicles in a near future. However, the use of GDI engines also carries unintended consequences, including significantly higher particulate emissions when compared to port-fuel injection (PFI) engines. A first approach to tackle these soot emissions is to incorporate a Gasoline Particulate Filter (GPF) downstream the TWC in the exhaust. However, to avoid severe problems such as growing back pressure due to soot deposition onto the filter, this device should be periodically regenerated. Unfortunately, the typical conditions of the exhaust are very unfavourable for soot combustion: essentially, there is no NO_2 due to the expected high efficiency of TWC and O_2 is only available during short pulses (due to fuel cuts), independently on the modes of vehicle operations. In this demanding context, catalysts that exhibit high Oxygen Storage and Release Capacities (OSR) should be very interesting for regeneration purposes. They should present high capacity for incorporating oxygen during the short pulses under low/medium concentration of oxygen, and an accentuated ability to a complete release of O_2 during the long periods under non-oxidant atmosphere.
The present work focuses on a preliminary study of the behaviour of several ceria-praseodymia mixed oxides under $^{18}O_2$ pulses at different temperatures in an attempt to investigate their ability to interact with oxygen, (uptaking/releasing/exchanging) with their own lattice oxygen, under conditions which could simulate those existing in these exhaust gases. To the best of our knowledge, this type of investigations has been hardly reported in literature. For this purpose, several Ce-Pr mixed oxides prepared by two different routes of preparation were synthesized in order to explore their responses under two consecutive isotopic $^{18}O_2$ pulses. The final goal is to stablish relationships among the physico-chemical properties of the catalysts, their capacities to interact with oxygen and their soot combustion activities under oxygen pulses.

For this study, $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$ mixed oxides, (where x is 0.4, 0.6, 0.8 and 1) were prepared by two conventional methods (co-precipitation under alkali media, -CP-, and intimate mixture of the metallic precursors, -DC-). The solids obtained were calcined for 1 hour at 500°C. Pure ceria and a home-made 1.9%Pt/11.5%Ba/1.4%K/γ-Al_2O_3 catalyst were also analysed for comparative purposes. $^{18}O_2$ pulse experiments at several temperatures of interest (200-500°C) were performed by an injection valve with a 100-µl loop, which allows the oxygen gas injections to be performed at 8.5 psi of pressure. The gas composition was monitored with a Pfeiffer Vacuum mass spectrometer (model OmniStar). The experiments were carried out in a 5-mm inner diameter cylindrical fixed-bed reactor with 100 mg of catalyst diluted with 180 mg of SiC and packed between plugs of quartz wool. The carrier gas used was an 8 ml/min flow of He. Previously, the catalysts were treated under He at 500°C (the temperature of preparation), in an attempt to simulate a long period of non-oxidant atmosphere. The same experiments were repeated in the presence of soot using a 1:20 soot:catalyst ratio and the so-called *loose-contact* mode of mixing, but using only 500°C as representative reaction temperature.

The results obtained with the all the catalysts illustrate that the extent of oxygen uptake and isotopic products distribution ($^{16}O_2$, $^{18}O^{16}O$, $^{18}O_2$) are dependent on the catalyst composition and the preparation procedure. It should be mentioned that the Pt-catalyst does not exhibit O_2 uptake whatever the temperature tested, meanwhile the Pr-containing catalysts present several extents of O_2 uptake. In general, the catalysts prepared by the Co-precipitation method (CP) exhibit higher uptake capacities than those prepared by the Direct calcination method, (DC) whatever the composition compared.

Concerning soot combustion activities under these transient conditions, the whole experiments conducted point out that the presence of high Pr contents in the mixed oxides as well as high BET surface areas are crucial to achieve high soot combustion activities under these demanding conditions. The pattern of the profiles is very sensitive to the nature of the catalyst, since pure ceria exhibits sharp profiles of $C^{16}O_2$ emission during the $^{18}O_2$ pulse and fast decay of the $C^{16}O_2$ signal during the long inert period, meanwhile the Pr-containing mixed oxides exhibit wider $C^{16}O_2$ peaks with prolonged tails, thus suggesting a pronounced intervention of the active oxygen species even

during the inert period. Conversely, Pt-catalyst present a very low soot combustion activity with null intervention of active oxygen species after finishing the $^{18}O_2$ pulses.

P-052

NI STABILISED ON COMPLEX STRUCTURES FOR DRY REFORMING OF METHANE (DRM): PYROCHLORES VS MOF

Tema: T3. Catálisis medioambiental.

Juan Luis Martín Espejo, Jesús Gándara-Loe, J.A. Odriozola, T.R. Reina and L. Pastor-Pérez
Department of Inorganic Chemistry and Material Sciences Institute of Seville, University of Seville-CSIC, 41092, Seville, Spain.
Corresponding authors: juanluis.martin@icmse.csic.es (Juan Luis Martín Espejo - contact) and lpperez@us.es (L. Pastor-Pérez)

In the last two centuries, greenhouse gases (GHG) emissions have significantly increased owing to anthropogenic sources. Carbon dioxide (CO_2) and methane (CH_4) are considered principal contributors of these emissions. In this sense, dry reforming of methane (DRM), represents an interesting way to obtain synthesis gas (H_2/CO), allowing the conversion of these GHG into valuable products. Due to the endothermic nature and high stability of reactants, high temperatures and active catalysts are needed to get desirable performance. Typically, noble metals (e.g., Rh, Ru, Pt or Pd) are found to be very active and coke resistant, but quite expensive. Due to their limited availability, the use of transition metals such as Ni has specially been researched, mainly owing to its proper performance. However, at these high temperatures, the activity and stability of the catalysts compromise due to (a) severe coke deposition from multiple side reactions and (b) sintering. For nickel and the rest of the metals, dispersion and metal particle size are key parameter which favours stability and catalytic activity of the catalyst. Focusing on the idea of the dispersion of the active phase, two potential, brand-new materials with a highly dispersed active phase are proposed as alternative of the typical Ni-based catalysts supported on Al_2O_3, CeO_2 or SiO_2, which are prone to sintering and deactivation.

The first approach is the utilisation of a thermally stable oxide, i.e., pyrochlore ($A_2B_2O_7$), as a supporting structure in which the active metal phase is inserted and stabilised within structure. Pyrochlores are highly crystalline with considerable oxygen mobility materials. Previously, nickel-substituted lanthanum zirconates pyrochlores ($La_2Zr_{2-x}Ni_xO_{7-\delta}$) have been successfully created, giving very good performance. In this regard, a new generation of Ni-based cerium zirconates pyrochlores ($Ce_{2-x}Ni_xZr_2O_{7-\delta}$) are studied for DRM. Cerium has been chosen instead due to the very good redox properties. The redox properties of Ce facilitate the oxidation of carbon deposits, avoiding the formation of coke and expanding the lifetime of the catalyst. Preliminary results of conversion of a $Ce_{2-x}Ni_xZr_2O_{7-\delta}$ x=1 show promising performance, as observed in **Figure 1.A**.

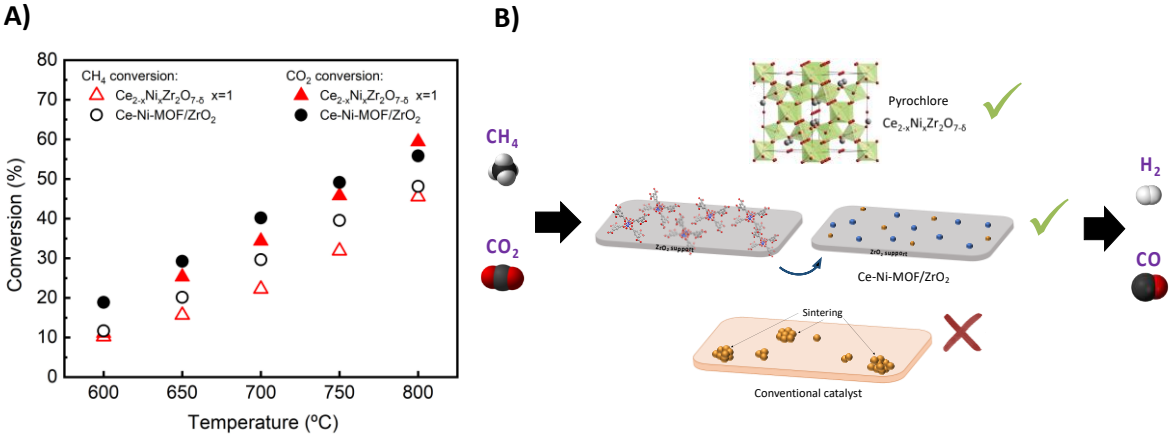


Figure 1. (A) Ce-Ni-MOF/ZrO_2 & $Ce_{2-x}Ni_xZr_2O_{7-\delta}$ CO_2 and CH_4 conversion at P=1 atm, CH_4:CO_2:N_2 (v) 1:1:2, 100 mL min^{-1}, WHSV=30 L g^{-1} h^{-1}. (B) Representation of the active structure of the catalysts.

As a second, interesting approach, a bimetallic Ce-Ni metal-organic frameworks (Ce-Ni-MOF), taking advantage of the latter properties commented of Ce and Ni, is proposed. This Ce-Ni-MOF is fabricated and dispersed over a ZrO_2 structure (Ce-Ni-MOF/ZrO_2). In this case, Ni and Ce are atomically dispersed over the structure (**Figure 1.B**). In contrast with the aforementioned pyrochlores, which are expected to have lower surface area, the idea of growing the bimetallic Ce-Ni-MOF over a ZrO_2 support is of interest. The large specific surface of this bimetallic Ce-Ni-MOF is exploited in this structure, trying to maximise the dispersion of the active phase. A Ce-Ni-MOF is dispersed in ZrO_2 during a hydrothermal synthesis and then a thermal treatment is carried out in order to obtain highly

dispersed Ce-Ni active phases on the ZrO_2 support. CO_2 and CH_4 conversions can be consulted in **Figure 1.A**.

Our DRX results show that the Ni particles in both materials are better dispersed on the stabilised MOF/pyrochlore catalysts than in a Ni/CeO_2 reference system, preventing the formation of clusters of big Ni and sintering issues. This hypothesis may demonstrate the potential of these two catalysts as excellent enabler for CO_2 and CH_4 conversion into synthesis gas.

P-053

ACETALIZACIÓN DE GLICERINA CON ACETONA EMPLEANDO CATALIZADORES ÁCIDOS BASADOS EN FOSFATO DE ALUMINIO MODIFICADO CON ORGANOSÍLICE

Tema: T3. Catálisis medioambiental.

L. Aguado-Deblas, R. Estévez, F.J. Lopez-Tenllado, D. Luna, F.M. Bautista*
Departamento de Química Orgánica, Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica (IUNAN), Universidad de Córdoba, Campus de Excelencia Internacional Agroalimentario CeiA3 Edificio Marie Curie, E14014 Córdoba (España).
**fmbautista@uco.es*

El exceso de glicerina (G) generado por la creciente producción de biodiesel en los últimos años, ha convertido al biodiesel en una alternativa inviable para reemplazar el diésel fósil. Entre las opciones para revalorizar la glicerina residual, la reacción de acetalización con compuestos carbonílicos y, en concreto, con acetona (A) resulta de gran interés debido a la obtención del compuesto cíclico, 2,2-dimethyl-1,3-dioxolane-4-methanol, denominado solketal, el cual además de ser un excelente aditivo oxigenado para combustibles fósiles, presenta múltiples aplicaciones como disolvente, plastificante, etc. Como catalizadores se han empleado una serie de organosílice-aluminofosfatos con grupos sulfónico, X-AlPO(Y)-Z, preparados por un simple método sol-gel, partiendo de dos organosílices diferentes, X= 2-(4-clorosulfonilfenil)etiltrimetoxisilano (C) o Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide (B); relaciones molares Al/P (Y=1.5, 3, 4) y pH final de síntesis (Z= 5, 9). La oxidación del compuesto tetrasulfuro a grupo sulfónico se ha llevado a cabo con peróxido de hidrógeno. Los sólidos con precursor C y B han sido calcinados a 250ºC y 210ºC, respectivamente. El objetivo final es la incorporación de la mayor cantidad posible de grupos sulfónico y modelar las propiedades texturales de los sólidos. La reacción se ha llevado a cabo, empleando calefacción convencional, en un multireactor de la marca Syrris-Orbit, a presión autógena, con agitación magnética, a una temperatura de 80 ºC; tiempo de reacción 30 min, relación G/A = 1/12 y 5% en peso de catalizador respecto a la G. La identificación y el análisis de los productos se ha llevado a cabo por CG-MS y CG, respectivamente, empleando dioxano como patrón Interno. En todos los casos, se obtiene solketal con valores de selectividad ≥90%, siendo el compuesto ciclíco de seis miembros el otro detectado.

Como puede observarse en la Tabla 1, un incremento de la relación molar Al/P de 1.5 a 3 o 4 no conduce a cambios significativos en la S_{BET} de los sólidos, obteniéndose valores muy similares, mientras que el carácter mesoporoso incrementa ligeramente del 60% hasta, alrededor del 80%. En cambio, como era de esperar, el pH ejerce una notable influencia sobre las propiedades texturales, obteniéndose a pH básico, un sólido con mayor superficie (190 m^2/g) y carácter mesoporoso (97%). Por otro lado, cuando el precursor di-silano es empleado, se obtiene un sólido con una mayor S_{BET} (119 m^2/g) que aquel sintetizado con el precursor C (82 m^2/g). Todos los sólidos exhiben carácter amorfo. Por su parte, los sólidos con Al/P ≤3 son los que exhiben mayor densidad de centros ácidos, Tabla 1, de acuerdo a los valores de acidez determinados a partir del análisis termogravimétrico, que están en consonancia con la incorporación de grupos sulfónico, determinada por Fluorescencia de RX, siendo el sólido obtenido a partir del precursor B, el que menos grupos sulfónico incorpora. La incorporación de estos grupos así como la interacción preferente entre el Al y el Si, con la formación de fase de fosfato de aluminio amorfo y de estructuras poliméricas de Si, han sido verificadas a partir de los resultados obtenidos por RMN de ángulo mágico de ^{29}Si; ^{27}Al y ^{31}P.
De acuerdo a los valores de conversión y rendimiento (Y) obtenidos, Tabla 1, parece haber una relación entre la producción de solketal y la densidad de centros ácidos. No obstante, otros factores como el tamaño de poro deben influir, favoreciéndose la reacción inversa, en el recorrido del acetal por el poro.

Tabla 1- Valores de las propiedades texturales y de la acidez de los sólidos, así como los valores de conversión de glicerina y rendimiento a solketal obtenidos

Catalizador	Propiedades texturales			Acidez	Reacción Acetalización	
	S_{BET} (m^2/g)	Vp (cm^3/g)	Mesoporos (%)	mmol SO_3H/m^2*10^2	Conversión (% mol)	$Y_{solketal}/m^2$
C-AlPO(1.5)-5	79	0.42	60	1.5	100	1.24
C-AlPO(3)-5	93	0.50	82	1.4	47	0.45
C-AlPO(4)-5	82	0.42	76	1.2	50	0.56
C-AlPO(4)-9	190	0.43	97	0.6	52	0.25
B-AlPO(4)-5	119	0.36	81	0.4	53	0.40

Agradecimientos: MICINN (PID2019-104953RB-I00); Junta de Andalucía y FEDER (P18-RT-4822); UCO-FEDER (1264113-R). L. Aguado-Deblas y R. Estévez agradecen a la Junta de Andalucía los contratos asociados al Proyecto P18-RT-4822.

P-054

ELIMINACIÓN DE METANO CON CATALIZADORES DE CO_3O_4-CEO_2 SOPORTADOS SOBRE ESPUMAS DE CELDA ABIERTA

Tema: T3. Catálisis medioambiental.

A. Choya[1], B. de Rivas[1], J. I. Gutiérrez-Ortiz[1], R. López-Fonseca[1]
[1]Tecnologías Químicas para la Sostenibilidad Ambiental (TQSA), Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco UPV/EHU, 48940 Leioa, Bizkaia
e-mail del autor principal: andoni.choya@ehu.eus

Las espumas de celda abierta son actualmente una solución alternativa a los soportes monolíticos para procesos catalíticos intensificados en aplicaciones medioambientales. Estos materiales se caracterizan por poseer una estructura celular con poros interconectados de forma aleatoria que posibilitan una excelente transferencia de materia y energía entre la fase gaseosa y el catalizador y permiten la operación con caudales de gas relativamente altos. Entre los métodos más frecuentemente empleados para la incorporación de un catalizador a estos soportes se encuentra la síntesis por combustión de disoluciones, que consiste en una reacción de combustión auto-sostenida entre uno o varios nitratos metálicos y un combustible orgánico, que suele ir acompañada de una alta emisión de gases. Esta ruta produce catalizadores con clústeres cristalinos nanométricos bien dispersos, siempre que se elija un combustible apropiado. En este trabajo se ha estudiado la influencia del combustible utilizado (glicina vs. urea) sobre las propiedades de un catalizador de Co_3O_4-CeO_2 soportado en una espuma de celda abierta de α-Al_2O_3 para la eliminación del metano residual presente en los gases de escape de los vehículos impulsados por gas natural.

Las espumas se sumergieron en un gel acuoso de $Co(NO_3)_2$ y $Ce(NO_3)_3$ junto con el combustible seleccionado durante 5 minutos, con una posterior eliminación del exceso con aire comprimido. Las espumas impregnadas se colocaron en un horno a 250 °C durante 20 minutos para inducir la reacción de combustión. Este proceso se repitió 3 veces más para conseguir una carga total de Co_3O_4 del 10% en peso con una relación molar Ce/Co de 0,05. Finalmente, las muestras se estabilizaron térmicamente a 600 °C durante 4 horas para obtener los catalizadores finales. Los catalizadores estructurados se caracterizaron mediante STEM/EDX, XPS y reacción a temperatura programada con metano en ausencia de oxígeno (CH_4-TPRe), entre otras técnicas, y su eficacia en la combustión de metano se estudió en un reactor tubular con una corriente de 1%CH_4/10%O_2/89%N_2 a 4.000 h^{-1}.

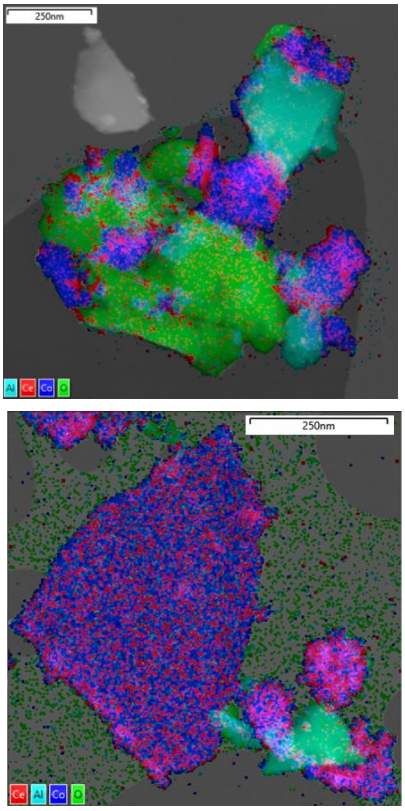


Figura 1. Mapas STEM/EDX del catalizador preparado con urea (arriba) y con glicina (abajo).

Los resultados STEM/EDX (Figura 1) revelaron, en el caso del catalizador preparado con urea, una baja cobertura de la superficie de la espuma con clústeres circulares de Co_3O_4 de un tamaño heterogéneo, entre 50-500 nm. Por el contrario, en el catalizador sintetizado con glicina se comprobó que la superficie del soporte se encontraba completamente cubierta por una capa de material catalítico de una morfología altamente porosa, formada por pequeños clústeres de Co_3O_4 de 25-30 nm de diámetro, con una alta inserción de Ce en su estructura cristalina. Asimismo, la caracterización de la fase catalítica (Tabla 1) evidenció un mayor contenido de especies Co^{3+} y Ce^{4+} en la superficie de este catalizador (XPS), lo que favoreció la presencia de especies de oxígeno de red activas a bajas temperaturas en la descomposición de metano (CH_4-TPRe). Este conjunto de propiedades morfológicas, estructurales y redox mejoradas que se apreciaron en el catalizador sintetizado con glicina se vieron reflejadas en un comportamiento claramente más eficiente, con una velocidad de reacción específica tres veces superior.

Tabla 1. Principales propiedades de los catalizadores estructurados.

Combustible	Co^{3+}/Co^{2+} (XPS)	Ce^{3+}/Ce^{4+} (XPS)	O_{red}/O_{ads} (XPS)	Consumo O_2 a baja temperatura, mmol g_{Co}^{-1} (CH_4-TPRe)	Velocidad reacción a 400 °C, mmol CH_4 $g_{Co_3O_4}^{-1}$ h^{-1}
Urea	0,84	0,35	0,11	0,35	1,7
Glicina	1,08	0,23	0,21	0,56	5,3

Agradecimientos
Los autores desean agradecer el apoyo financiero prestado por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (PID2019-107105RB-I00 AEI/FEDER, UE).

SECAT 2021 Nuevos Retos de la Catálisis en Química, Medio ambiente y Energía
VALENCIA
18-20 OCTUBRE 2021

P-055

PRODUCCIÓN DE OLEFINAS LIGERAS MEDIANTE HIDRODECLORACIÓN DE CLOROFORMO CON CATALIZADORES DE PD SOPORTADO SOBRE NANOTUBOS Y NANOFIBRAS DE CARBONO

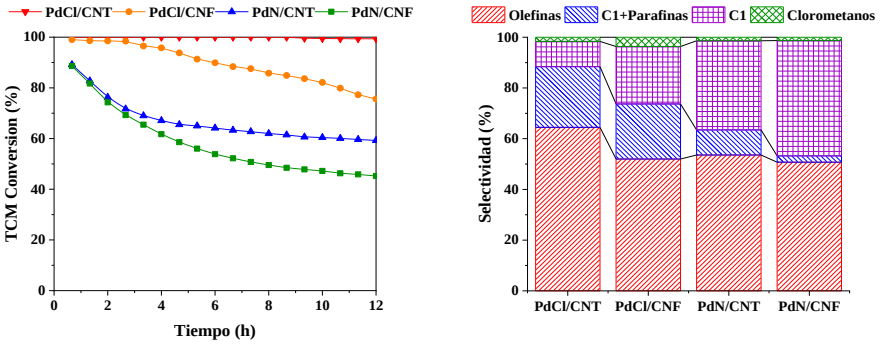
Tema: T3. Catálisis medioambiental.

S. Liu[1], C. Fernández Ruiz[1], A. Iglesias Juez[2], M. Martín Martínez[3], J. Bedia[1], C. Marini[4], G. Agostini[4], J. J. Rodriguez[1], L. M. Gómez Sainero[1],
1 Universidad Autónoma de Madrid, C/ Francisco Tomás y Valiente, 7. Campus de Cantoblanco, 28049, Madrid, España. 2 Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/Marie-Curie 2, 28049 Madrid, España. 3 Grupo CyPS, Dto. Ingeniería Química y Materiales, Universidad Complutense de Madrid, Avda. Complutense s/n, 28040 Madrid, España. 4 ALBA Synchrotron, Carrer de la Llum No. 2-26, Cerdanyola del Vallès, 08290 Barcelona, España.
e-mail: luisa.gomez@uam.com

La hidrodecloración catalítica (HDC) es una tecnología útil para tratar contaminantes atmosféricos clorados de gran peligrosidad como el cloroformo (TCM). Entre las diferentes opciones de tratamiento destaca su conversión a olefinas ligeras como etileno (C_2H_4) y propileno (C_3H_6), materias primas de gran interés en la industria petroquímica. En este trabajo, se prepararon catalizadores de Pd soportado en materiales estructurados de carbono, nanotubos (CNT) y nanofibras (CNF), utilizando dos precursores diferentes de Pd, $PdCl_2$ (PdCl/CNT y PdCl/CNF) y $Pd(NO_3)_2$ (PdN/CNT y PdN/CNF), con el objeto de modificar sus propiedades electrónicas y la dispersión de la fase metálica. Los catalizadores fueron caracterizados por diferentes técnicas y su actividad evaluada en la reacción de HDC de TCM para la producción de olefinas ligeras.

Todos los catalizadores se prepararon mediante el método de impregnación a humedad incipiente con un 1 % en peso de Pd. Los catalizadores se caracterizaron por TXRF, DRX, adsorción-desorción de N_2 a -196 ºC, XPS, TEM, TPD-N_2 y EXAFS-XANES. Los experimentos de HDC se realizaron en un micro-reactor de lecho fijo con las siguientes condiciones: 1 atm; caudal total de 100 $Ncm^3 \cdot min^{-1}$; concentración de TCM de 1000 ppm; temperatura de reacción de 300 ºC; relación molar H_2/TCM de 10, 25 y 50; tiempo espacial de 0,2 $kg \cdot h \cdot mol^{-1}$. Los catalizadores fueron reducidos en un flujo de H_2 de 50 $Ncm^3 \cdot min^{-1}$ a 300 ºC durante 2 h antes de la reacción.

Tanto la actividad como la estabilidad de los catalizadores disminuyeron en el orden: PdCl/CNT > PdCl/CNF > PdN/CNT > PdN/CNF (Figura 1.a), coincidiendo con el orden en la dispersión del Pd analizada por EXAFS y TEM. PdCl/CNT mostró el menor tamaño de partícula de Pd, además de una mayor densidad electrónica (analizado por XANES) que parece estar relacionada con una interacción más fuerte de las pequeñas partículas de Pd con el soporte CNT. A su vez, esto parece favorecer una mayor selectividad a olefinas (Figura 1.b) y prevenir la formación de carburo de Pd (PdC_x), que se considera la principal causa de desactivación de los catalizadores. Por el contrario, la formación de PdC_x se evidenció por XANES y DRX para el resto de los catalizadores, siguiendo la proporción de carburo detectada el orden: PdCl/CNF < PdN/CNT < PdN/CNF, que coincide con el orden en el grado de desactivación. Por otra parte, la selectividad a metano (C1) sigue una tendencia similar a la formación de PdC_x, lo que sugiere la implicación de esta especie en la formación de dicho compuesto.



(a) (b)

Figura 1. Comparación de la actividad catalítica (a) y selectividad a los productos de reacción (b) de los catalizadores en la hidrodecloración de cloroformo.

Agradecimientos
Los autores agradecen la financiación recibida a través de los proyectos CTM2017-85498-R (MINECO) y SI1/PJI/2019-00487 (Comunidad de Madrid; M. Martin Martinez agradece a la Comunidad de Madrid su ayuda postdoctoral 2017-T2/AMB-5668 (Programa de Atracción de Talento Investigador) y S. Liu agradece al Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades su ayuda predoctoral FPI PRE2018-084424.

SECAT 2021 Nuevos Retos de la Catálisis en Química, Medio ambiente y Energía
VALENCIA
18-20 OCTUBRE 2021

P-056

COMPARATIVA DE CATALIZADORES MICROPOROSOS EN LA REACCIÓN DE MTA

Tema: T3. Catálisis medioambiental.

E. Sastre[1], R. Sainz[1], M. Grande[1], C. Márquez[1], J. Aguilar[2], D. Solís[3], M. García[2,3]
[1] Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC. C/ Marie Curie, 2. 28049. Madrid. España.
[2] Área de Química Aplicada, Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Autónoma Metropolitana – Azcapotzalco, San Pablo 180, C.P. 02200. Ciudad de México. México
[3] Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México. Paseo Colón Esquina Paseo Tollocan s/n. C.P. 50000.Toluca. Estado de México, México.
esastre@icp.csic.es

En este trabajo se comparan las prestaciones catalíticas que diversos catalizadores microporosos, basados en aluminofosfatos y zeolitas modificadas, presentan en la reacción de transformación del metanol en compuestos aromáticos, especialmente en la fracción BTX. Las propiedades físico-químicas de los catalizadores estudiados se han determinado mediante diversas técnicas de caracterización química, estructural y textural. Finalmente, se ha evaluado la actividad catalítica (conversión, selectividad y estabilidad) de estos materiales en la reacción de transformación de metanol a aromáticos (MTA).

Se han estudiado varias series de catalizadores microporosos, con distintas estructuras, basados en redes zeolíticas (ZSM-5, TNU-9 y MCM-22) o en redes de tipo aluminofosfato (AlPO-5 y AlPO-36), con distintas composiciones químicas a las que, en todos los casos, se ha incorporado Zn como agente aromatizante. Para cada serie, se ha optimizado la preparación de los catalizadores y las condiciones de reacción (temperatura, WHSV, etc.).

En la Figura 1 se comparan los resultados de selectividad a compuestos aromáticos obtenidos con algunos de los catalizadores más destacados de cada serie.

Los catalizadores que presentan una mayor selectividad a este tipo de compuestos son los basados en la estructura ATS (AlPO-36), si bien es necesario destacar que la estabilidad de estos materiales en la reacción es muy baja ya que se desactivan apreciablemente en pocos minutos.

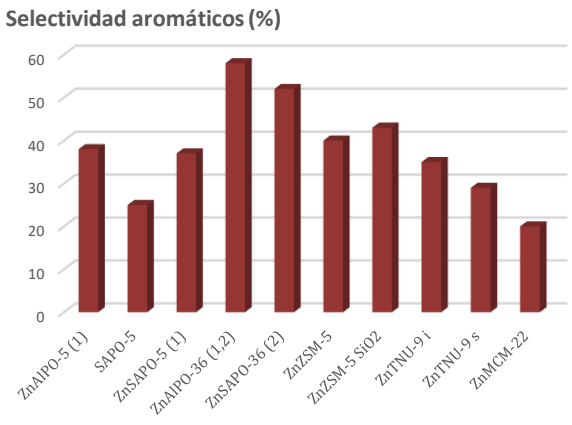


Figura 1-Selectividad a productos aromáticos para una serie de catalizadores seleccionados. Temperatura 400 C. 1 hora de reacción. *(1): conversión inferior al 75%. (2) 5 min. de reacción.*

Los catalizadores con estructura AFI (AlPO-5) modificados con Zn también presentan una selectividad razonablemente alta pero, en este caso, se observan conversiones más bajas que con el resto de catalizadores. El mejor balance entre selectividad, actividad y estabilidad, lo presentan los catalizadores zeolíticos con estructura MFI (ZSM-5).

En este caso, se ha comprobado que la modificación de la superficie externa del catalizador mediante la deposición de una delgada capa de sílice, aumenta la selectividad a aromáticos (y especialmente a p-xileno en la mezcla de xilenos), sin afectar apreciablemente a la actividad y estabilidad de los catalizadores.

De igual forma se han estudiado otras series de catalizadores zeoliticos con estructuras de poro más abierta (TUN y MWW). Las pruebas realizadas con los catalizadores de tipo MCM-22 no han mejorado, en ningún caso, los resultados obtenidos con las otras series de catalizadores. Finalmente, en el caso de los catalizadores de tipo TNU-9, se observa una buena selectividad a compuestos aromáticos, especialmente cuando el Zn se incorpora mediante intercambio post-síntesis, aunque hay que señalar que la fracción más importante de este grupo de compuestos es la que corresponde a poliaromáticos, mientras que la fracción BTX es relativamente pequeña.

Agradecimientos
Los autores agradecen a la Agencia Española de Investigación –AEI- y al Fondo Europeo de Desarrollo Regional –FEDER- la financiación de este trabajo, mediante el Proyecto PID2019-107968RB-I00 (AEI/FEDER, UE). MG agradece al GTM del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC) en Madrid y a CONACyT por el apoyo otorgado para la estancia de investigación en España

SECAT 2021 Nuevos Retos de la Catálisis en Química, Medio ambiente y Energía
VALENCIA
18-20 OCTUBRE 2021

P-057

MECHANISTIC INSIGHTS FOR DESIGNING OPTIMAL CATALYSTS FOR LOW-TEMPERATURE RWGS REACTION: A STEP AHEAD ON GAS-PHASE CO_2 CONVERSION.

Tema: T3. Catálisis medioambiental.

G. T. Sempere; L. F. Bobadilla; T. R. Reina; L. Pastor-Pérez and J. A. Odriozola.
Department of Inorganic Chemistry and Material Sciences Institute of Seville, University of Seville-CSIC, 41092, Seville, Spain g.torres,sempere@gmail.com

Research interest in the RWGS reaction (**Eq.1**) is booming given its versatility as gas-phase CO_2 conversion route in the context of a circular economy. Herein two catalysts (Pt/TiO_2 and $Pt\text{-}Cs/TiO_2$) have been studied with the ultimate goal to achieve high performance in the low temperature range where the reaction competes with the CO_2 methanation process (**Eq.2**). Beyond the competition with a the methanation reaction, the development of a low-temperature RWGS catalysts can facilitate its coupling with a downstream unit (i.e. FTS or MeOH synthesis) favouring the overall energy integration

$$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O \qquad \text{Equation 1.}$$

$$CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O \qquad \text{Equation 2.}$$

Pt/TiO_2 and $Pt\text{-}Cs/TiO_2$ catalysts were synthesised by wet impregnation method and calcinated at 550 ºC. Main characterization of both catalysts (XRD and Raman) shows a combination of anatase and rutile phases of TiO_2, being anatase in larger percentage. Catalytic activity has been measured using a gas chromatography integrated with FID and TCD detectors. The catalytic activity was measured at three different temperatures (300, 400 and 500ºC) for 24h at each one. The reactant flow was held constant for a H_2/CO_2 molar ratio of 4 and a weight hour space velocity (WHSP) of 30 L g^{-1} min^{-1}. CO_2 conversion and CO selectivity were the parameters used for measuring the catalytic activity. Both catalysts show similar CO_2 conversion at the lowest temperature, while at this temperature CO selectivity is 100% for Cs doped catalyst and 83% for the non-doped catalyst.

In order to gain mechanistic insights into the low-temperature RWGS reaction, both catalysts were investigated under reaction conditions by means of *operando* DRIFTS measurements. Firstly, surface reaction was evaluated at five different temperatures (150, 200, 250, 300 and 350ºC), holding 10 min for each one and feeding a total flow of 50 ml min^{-1} (20 ml min_{-1} of H_2, 5 ml min_{-1} of CO_2 balanced in argon). The results obtained indicated that Pt/TiO_2 follow a redox mechanism for the synthesis of CO, while in the $Pt\text{-}Cs/TiO_2$ catalyst this mechanism is not possible because of the neutralization of -OH surface species due to the presence of Cs. Furthermore, a new intermediate for this reaction could be seen in the IR spectra of $Pt\text{-}Cs/TiO_2$ (-CHO species). For the better comprehension of the mechanics and the intermediates formed, transient studies were also carried out. For it, pulses of both reactants H_2/Ar and CO_2/Ar surface were successively altered during periods of 5 min each one. The results (**Figure 1)** confirmed the previous hypothesis. The Pt/TiO_2 catalyst follows a redox mechanism where CO_2 is dissociated in oxygen vacancies of TiO_2 surface, into CO^* and O^* and oxygen vacancies are regenerated due to the reaction of H^*, dissociated in Pt particles. For the $Pt\text{-}Cs/TiO_2$ catalysts two paths are possible. On the one hand, an associative route, in which reactive carbonates are formed on Cs and subsequently reduced under hydrogen atmosphere. On the other hand, a formyl/acyl pathway, in which -CHO species are formed and, depending on the reaction conditions, evolve to CO gas or oxygenated compounds.

Overall, our study demonstrates that Cs is an excellent promoter for the RWGS enabling 100% selectivity in the low-temperature range opening new mechanistic pathways for gas-phase CO_2 upgrading.

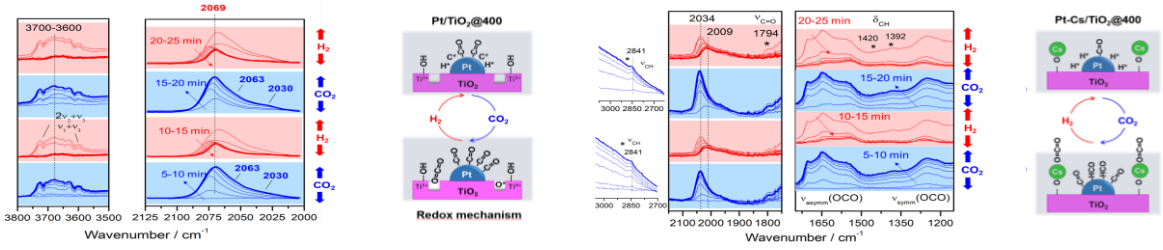


Figure 1. Temporal evolution of DRIFT spectra on Pt/TiO2 (left) and $Pt\text{-}Cs/TiO_2$ (right) by switching 50 ml min_{-1} 10% H_2/Ar and 50 ml min_{-1} 10% CO_2/Ar each 5 min at 300ºC. Tentative reaction mechanism proposed for Pt/TiO_2 (left) and $Pt\text{-}Cs/TiO_2$ (right).

P-059

ELIMINACIÓN CATALÍTICA DE OXOANIONES CLORADOS EN AGUA

Tema: T3. Catálisis medioambiental.

A. Plá-Hernández[1], A. E. Palomares[1*]
1 Instituto de Tecnología Química, Universidad Politécnica de Valencia - Consejo Superior Investigaciones Científicas, Avenida de los Naranjos s/n, 46022, Valencia, España.
adplher@itq.upv.es

El agua es un recurso fundamental para el desarrollo de la sociedad siendo necesario garantizar el suministro de agua con de calidad. En la actualidad, esto se consigue utilizando técnicas de potabilización que permitan eliminar los contaminantes del agua permitiendo un mejor aprovechamiento de ella. Entre estos tratamientos está su desinfección con dióxido de cloro. Sin embargo, este proceso puede generar subproductos contaminantes como cloritos y cloratos, los cuales tienen efectos negativos sobre la salud, como el estrés oxidativo o cambios en el tamaño de la hemoglobina. Por este motivo, la Organización Mundial de la Salud ha establecido un límite provisional de 0.7 mg· L^{-1} para ambos contaminantes en agua potable.

Para abordar este problema dentro del marco del desarrollo sostenible y cumplir con una de las metas de la Agenda 2030, se ha estudiado la eliminación de estos compuestos a través de su reducción catalítica. En este estudio, se han preparado catalizadores con diferente composición basados en Pd o Pt soportado sobre γ-alúmina. Se ha estudiado la influencia de las condiciones de preparación (sal precursora, temperatura de calcinación y temperatura de reducción) en la actividad catalítica y se han determinado las propiedades físico-químicas y estructurales de los catalizadores. Esto se ha hecho mediante su caracterización por diferentes técnicas como ICP, difracción de rayos X, reducción a temperatura programada, análisis textural, microscopía electrónica de barrido y de transmisión. Los estudios de su actividad catalítica se han llevado a cabo en un reactor discontinuo de tanque agitado, a temperatura ambiente, presión atmosférica, empleando hidrógeno como agente reductor y un cromatógrafo iónico para el análisis de reactivos y productos de reacción. La reacción estudiada ha sido la reducción de cloritos y cloratos a cloruro

El análisis de los resultados obtenidos al estudiar la actividad de los diferentes catalizadores de Pd y Pt con diferente carga metálica (2.5 y 5% en peso) mostraron que los catalizadores basados en Pt eran más activos en la reducción de ambos contaminantes (tabla y gráfico 1). Comparando la actividad de un mismo catalizador frente a la reducción de cloritos y frente a la reducción de cloratos se comprobó que los cloritos son iones que se reducen más fácilmente que los iones clorato, debido a la menor estabilidad de estos iones por su geometría molecular. Se estudió también la actividad del catalizador (5%Pt/alúmina calcinado a 550ºC) en una reacción donde se incluían simultáneamente los dos contaminantes (cloritos y cloratos). Los resultados de esta reacción mostraron que era posible la eliminación de ambos contaminantes en una misma reacción siendo los cloritos reducidos en los primeros 30 minutos, tras lo cual se producía la reducción de los cloratos. El análisis de la selectividad de las diferentes reacciones muestra que en todos los casos se produce la reducción completa y directa tanto de los cloratos como de los cloritos a cloruros, siendo este el producto final y deseado en la reacción. Por otro lado, se comparó también la actividad en la reacción de reducción de cloratos para catalizadores de Pt preparados con diferentes condiciones. A partir de este estudio se determinó que los mejores resultados se obtenían cuando se empleaba $PtCl_4$ como sal precursora y el material impregnado se calcinaba a 350ºC (tabla y grafico 1). Se ha comprobado que la temperatura de calcinación tiene una gran influencia en la dispersión del Pt en la superficie de la alúmina, aumentando esta al disminuir la temperatura de calcinación. Estos resultados demuestran que la reducción catalítica es una técnica adecuada y sostenible para la eliminación de contaminantes clorados en el agua sin la aparición de subproductos de reacción.

Tabla 1 – Conversión de cloratos obtenida tras 5h en la reacción de reducción de cloratos usando catalizadores de Pt y Pd calcinados a diferente temperatura.

Catalizador	Temperatura de calcinación (ºC)	Conversión (%) a 5h
5%Pd/Al_2O_3 (550)	550	4
5%Pt/Al_2O_3 (550)	550	60
5%Pt/Al_2O_3 (350)	350	95

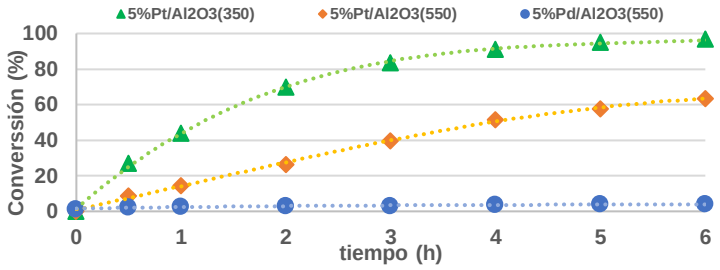


Gráfico 1 – Influencia del metal noble empleado y la temperatura de calcinación en la actividad de los catalizadores (1g catalizador, 100 ppm cloratos, 250mL·min^{-1} H_2, 0.6L H_2O, T_{amb}, P_{atm}).

Agradecimientos
Los autores agradecen a la Agencia Estatal de Investigación por la ayuda predoctoral PRE2019-088100, asociada al proyecto RTI2018-101784-B-I00.

P-060

MODIFICATION OF THE CATALYTIC PROPERTIES OF GRAPHENE-SUPPORTED RUTHENIUM NANOPARTICLES WITH N-HETEROCYCLIC CARBENES DERIVED FROM PYRENE

Tema: T3. Catálisis medioambiental.

A. García-Zaragoza[1], C. Cerezo-Navarrete[1], A. Mollar,[2] A. Mata[2], L.M. Martinez-Prieto[1], A. Corma[1]

1 Instituto de Tecnología Química (ITQ), Av. de los Naranjos, s/n 46022, Valencia, España
2 Institute of Advanced Materials (INAM), Universitat Jaume I, Avda. Sos Baynat s/n, 12006 Castellón, Spain.
luismiguel.martinez@csic.es.

Green chemistry describe the rational use of chemistry. Its twelve principles perfectly define this concept and among them catalysis emerges as a fundamental tool.[1] In this context, metal nanoparticles (MNPs) are promising catalysts that include advantages of homogeneous (activity) and heterogeneous catalysts (reusability and recyclability). To further increase their robustness, MNPs can be supported in graphene materials, which thanks to its particular electronic configuration represents an excellent support to immobilize MNPs. Additionally, the selectivity of the graphene-supported MNPs can be controlled through their functionalization with organic ligands. Therefore, supported and functionalized MNPs represent a novel type of catalyst with increasing interest, since they combine the benefits of homogeneous and heterogeneous catalysts.[2]

The synthesis of graphene-supported Ru NPs functionalized with N-heterocyclic carbene ligands derived from pyrene (pyr-IMes) follows a two steps synthetic route (**Figure 1**). First, through an organometallic approach,[3] a high-energy metallic precursor [Ru(COD)(COT) (COD: cyclooctadiene; COT: cyclooctatriene)] is decomposed under H_2 in the presence of reduced graphene oxide (rGO), forming **Ru@rGO**.[4] In a second step, the deprotonated carbene is added in different amounts (from 0.2 to 1 equivalents) to form the functionalized catalysts, **Ru@rGO/pyr-IMes**.

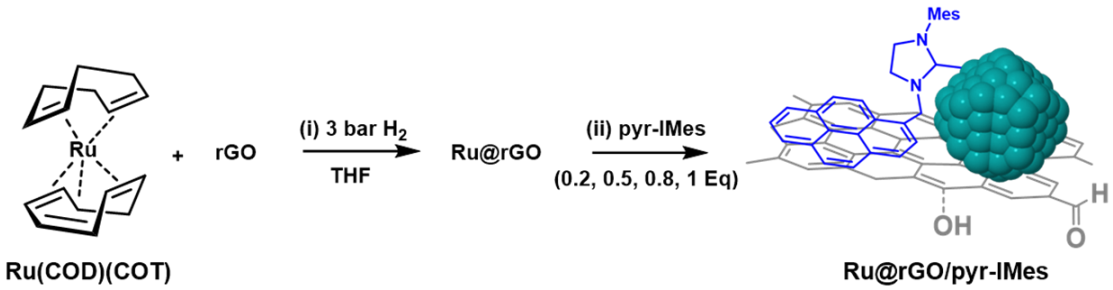


Figure 1. Synthesis and subsequent functionalization of **Ru@rGO** with pyr-IMes.

To evaluate the influence of surface ligands, the hydrogenation of acetophenone was used as a model reaction, since this molecule contains two reducible functional groups. In general, we observed a clear correlation between the amount of surface ligand (pyr-IMes) and the selectivity of the catalyst. The higher the number of equivalents of pyr-IMes on the ruthenium surface, the higher the selectivity towards 1-phenylethanol.[5]

[1] P. T. Anastas, M. M. Kirchhoff and T. C. Williamson, *Appl. Catal. A Gen.*, **2001**, *221*, 3–13.
[2] S. Kunz, *Topics in Catalysis* **2016**, *59*, 1671-1685.
[3] L. M. Martínez-Prieto, B. Chaudret, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 376.
[4] L.M. Martínez-Prieto, M. Puche, C. Cerezo-Navarrete, B. Chaudret, *J. Catal.*, **2019**, *377*, 429-437.
[5] A. García-Zaragoza, MSc thesis, **2021**.

SECAT 2021 Nuevos Retos de la Catálisis en Química, Medio ambiente y Energía
VALENCIA
18-20 OCTUBRE 2021

P-061

PRECURSORES DE BRONCES TETRAGONALES DE WOLFRAMIO COMO CATALIZADORES EN LA OXIDACIÓN CATALÍTICA SELECTIVA DE SULFURO DE HIDRÓGENO

Tema: T3. Catálisis medioambiental.

J. Soriano [1], M. G. Egusquiza [2], M. D. Soriano [1], M. Muñoz [2], G. Romanelli [2], C. I. Cabello [2,3], J. M. López Nieto [1]

[1] Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los Naranjos s/n, 46022, Valencia, España
[2] Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas Dr. J.J Ronco, CINDECA, CCT CONICET La Plata-Universidad Nacional de la Plata-CIC-PBA, Calle 47 No. 257, 1900, La Plata, Argentina
[3] CIC-PBA Researcher – Facultad de Ingeniería, UNLP, 1900, La Plata, Argentina
josorod2@upvnet.upv.es

En la actualidad las principales fuentes de emisiones de compuestos de azufre, y en especial de sulfuro de hidrógeno (H_2S), son fuentes antropogénicas; las cuales provienen tanto de los procesos de transformación de petróleo, carbón o gas natural, como de las industrias de celulosa y papel. Por lo tanto, y dado que su presencia en la atmósfera genera alteraciones graves en el medio ambiente (como son la lluvia ácida y el "smog" sulfuroso), es importante desarrollar procesos efectivos que favorezcan una disminución drástica de dichos contaminantes.
Una posible alterativa para su eliminación es el empleo de procesos de oxidación catalítica selectiva de sulfuro de hidrógeno, por el cual se elimina dicho contaminante y se genera azufre elemental de gran interés industrial en la elaboración de productos químicos y derivados. Para ello se requiere de un catalizador altamente efectivo a la formación de azufre (reduciendo el proceso de combustión, es decir, evitando la formación de SO_2). Eso se podría obtener con el empleo de catalizadores basados en bronces de óxidos mixtos, W-V-Nb-O, con estructura seudocristalina o cristalina adecuada.
En nuestro caso, los precursores de los catalizadores se han preparado mediante síntesis hidrotermal, los cuales se activan finalmente a 500°C en atmósfera de N_2. La síntesis hidrotermal se lleva a cabo empleando disoluciones acuosas de precursores de wolframio, vanadio y niobio. En este caso, se han empleado sales de heteropoliwolframatos como precursores de wolframio: **a)** derivados tipo Keggin, $A_x(PW_{12}O_{40})$, con A = Na^+ ó NH_4^+; y **b)** derivados lacunarios del tipo $A_{9-x}H[PW_9O_{34}]^{(9-x)-}$, con A= Na^+, NH_4^+, Cu^+, Co^{2+}, Mn^{2+}. A partir de estos heteropoliwolframatos se han sintetizado los catalizadores, modificados con niobio y vanadio, dando lugar a la formación de bronces de óxidos metálicos mixtos del tipo $A_xPWV_{0,2}NbO_x$. Estos materiales se han caracterizado mediante adsorción de N_2, DRX, FTIR, Raman y DR-UV-vis. Los ensayos catalíticos se han llevado a cabo en un reactor de lecho fijo a 180°C, con una mezcla de reacción H_2S/Aire/He de composición molar 1,2/5,0/93,8; y un caudal total de 130 mL/min (empleado un peso de catalizador de 50 mg).
Los resultados catalíticos sugieren que los bronces preparados a partir de precursores lacunarios presentan actividades catalíticas similares a los preparados a partir de heteropoliwolframatos tipo Keggin, si bien la selectividad a azufre elemental (que puede ser superior al 98%) es mayor en los primeros, muy especialmente en aquellos en los que se emplea como precursor la sal amónica (Fig. 1).

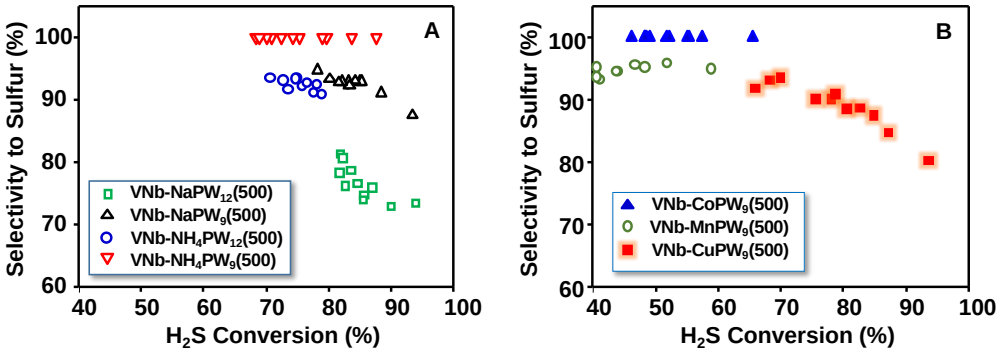


Figura 1- Variación de la selectividad a azufre con la conversión de H_2S durante la oxidación parcial de H_2S, a 180ºC sobre catalizadores de óxidos metálicos mixtos, tratados térmicamente a 500ºC: **A)** VNb-$NaPW_{12}$, VNb-NH_4PW_9, VNb-$NaPW_{12}$ y VNb-NH_4PW_9; **B)** VNb-$CuPW_9$, VNb-$CoPW_9$ y VNb-$MnPW_9$.

P-062

DEACTIVATION AND REGENERATION STUDIES ON PD-CONTAINING MEDIUM PORE ZEOLITES AS PASSIVE NOX ADSORBERS (PNAS) IN COLD-STAR APPLICATIONS

Tema: T3. Catálisis medioambiental.

E. Bello[1], V. J. Margarit[1], E. M. Gallego[1], F. Schuetze[2], C. Hengst[2], A. Corma[1], M. Moliner[1]

[1]Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Av. de los Naranjos s/n, 46022 València, Spain
[2]Umicore AG&Co. KG, Hanau, 63456, Germany
esbelju@upvnet.upv.es

Nitrogen oxides (NOx) are harmful greenhouse gases, which are mainly responsible of the formation of smog and acid rain. Among many stationary and mobile sources, vehicles with diesel internal combustion engines are considered as one of the most significant NOx emitting sources.
Cu-containing small-pore zeolites are active and stable catalytic systems for the selective catalytic reduction of NOx (NOx-SCR) using ammonia as reducing agent, particularly under driving conditions where typical temperatures are comprised between 200 and 500°C. However, the small pore Cu-zeolites give low activity for NOx-SCR at temperatures below 150°C, fact that occurs during the vehicle ignition, resulting in a significant NOx release to the atmosphere during this “cold-start” period.

Different research groups have recently reported the use of diverse Pd-containing zeolites as effective materials to trap NOx at low temperatures (below 100°C) and, once the system has reached higher temperatures (above 250°C), the NOx is released to allow their selective catalytic reduction with the Cu-based zeolite catalyst. Pd-zeolites act as passive NOx adsorbers (PNAs) in exhaust gas after-treatment systems for automotive applications. In general, isolated Pd cations have preferentially been proposed as the responsible sites for the chemisorptive NOx adsorption at low temperature.
We have considered two medium pore zeolite frameworks, MFI and MWW, to evaluate their NOx adsorption/desorption capacity for their potential use as PNAs in automotive applications. Two additional MWW-related materials, nano-MCM-22 and DS-ITQ-2, both presenting smaller particle sizes and larger external surfaces than the standard MCM-22, have also been synthesized to study if the low temperature NOx adsorption capacity could be enhanced compared to the classical MCM-22.

Preliminary results have shown that Pd/ZSM-5 presents higher low-temperature NOx capacity than Pd/MCM-22, but, interestingly, Pd/MCM-22 shows a remarkably lower NOx desorption temperature. The Pd-containing medium pore zeolites have been aged with CO at different temperatures (from 150 to 650°C) to evaluate their resistance against deactivation. After these CO-treatments, similar deactivation profiles in terms of NOx adsorption capacity for the entire Pd/containing medium-pore zeolites are observed, but the formation of different metal agglomerates are revealed depending on the zeolite support, being, in general, larger for MWW-type materials. The regeneration of the aged Pd/zeolites following a hydrothermal treatment with air and steam at high temperature (i.e. 750°C), has resulted in an almost full recovery of the former NOx adsorption capacity for the Pd/ZSM-5, whereas Pd/MCM-22 and Pd/nano-MCM-22 materials only recover half of their initial NOx adsorption capacity. The large critical size achieved by part of the agglomerated metal particles on the external surface of the MWW-related materials does not allow the proper metal redispersion compared to the metal particles observed on the external surface of the MFI-type zeolite.

E. Bello et al., Deactivation and regeneration studies on Pd-containing medium pore zeolites as passive NOx adsorbers (PNAs) in cold-start applications. Microporous and Mesoporous Materials (32)1 - 10.

SECAT 2021 Nuevos Retos de la Catálisis en Química, Medio ambiente y Energía
VALENCIA
18-20 OCTUBRE 2021

P-063

PROCESO TÁNDEM ÁCIDO/BASE PARA LA SÍNTESIS DE ÉTERES NO SIMÉTRICOS DERIVADOS DE GLICEROL: OPTIMIZACIÓN Y ESCALADO.

Tema: T3. Catálisis medioambiental.

A. Leal-Duaso[1], S. Gracia-Barberán[1], J.A. Mayoral[1], E. Pires[1]
1 Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (ISQCH)- Universidad de Zaragoza-CSIC
C/ Pedro Cerbuna 12. 50009 Zaragoza. ***epires@unizar.es***

La transición de una economía lineal a una economía circular en el campo de la química pasa inevitablemente por el uso de materias primas de origen renovable y por procesos de catálisis respetuosos con el medio ambiente. Además, es necesario abordar la síntesis de disolventes seguros y no contaminantes para el diseño de procesos más sostenibles. Entre los distintos disolventes de origen renovable destacan los derivados de glicerol y entre ellos los gliceril éteres por su estabilidad, diversidad estructural y propiedades. Que el uso de disolventes renovables sea un hecho, pasa por el diseño de procesos de síntesis eficientes y respetuosos con el medio ambiente. Así, en el presente trabajo se describe la síntesis selectiva de éteres no simétricos derivados de glicerol (**R0R'**), partiendo de epiclorhidrina (**ECH**) como molécula plataforma, y diseñando un proceso catalítico tándem ácido/base fácilmente escalable (Figura 1).

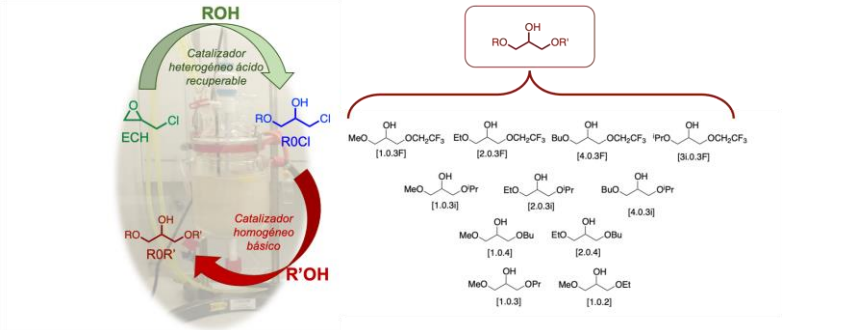


Figura 1-Proceso tándem para la síntesis de diéteres no simétricos derivados de glicerol (R0R')

Para llevar a cabo el primer paso de reacción, se ensayaron distintos catalizadores heterogéneos ácidos, véase, K10-H^+, Nafion NR50®, Dowex 50Wx2 y Amberlyst 15. En el caso de las resinas sulfónicas, Dowex 50Wx2 y A-15, un problema de accesibilidad a los sitios catalíticos, por un mal hinchamiento de la resina en el medio de reacción, proporcionó rendimientos bajos en todos los casos. En cambio, en el caso de emplear Nafion NR50® y K10-H^+ se obtuvieron los intermedios **R0Cl** con buenos rendimientos. El uso de uno u otro catalizador depende de la hidrofobicidad del alcohol de partida, siendo ambos recuperables hasta al menos 5 ciclos de reacción sin pérdida apreciable de actividad (figura 2). El segundo paso de reacción se lleva a cabo sin necesidad de purificación de intermedio **R0Cl**, usando un hidróxido alcalino, alcanzándose conversiones totales. El proceso se escaló y se aplicó a la obtención de 11 diéteres diferentes (figura 1).

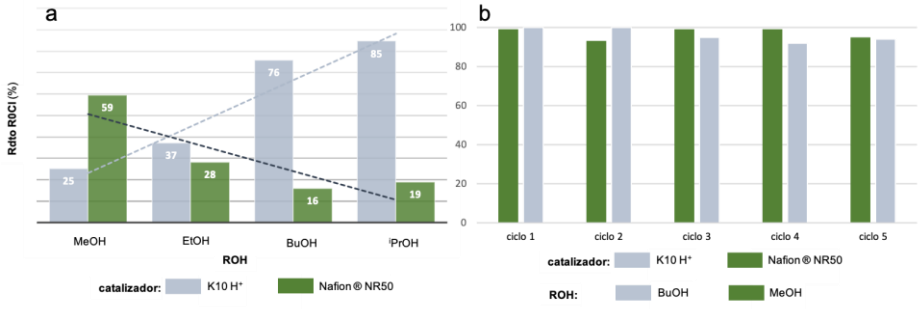


Figura 2-Resultados del primer paso de reacción con Nafion NR50® y K10-H^+.
a) Rendimientos a 15 min de reacción b) estudio de recuperación de los catalizadores.

Agradecimientos
Financiación del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (proyecto RTI2018-093431-B-I00) y Gobierno de Aragón (Grupo E37_20R) co-financiado por FEDER 2014–2020 "Construyendo Europa desde Aragón".

P-064

REDUCCIÓN DE NITRATO CON MEMBRANAS CATALÍTICAS BASADAS EN MATERIALES DE CARBÓN

Tema: T3. Catálisis medioambiental.

A. Marí[1], D.T. González[1], J.A. Baeza[1], L. Calvo[1], M.A. Gilarranz[1]
[1]Universidad Autónoma de Madrid. Ciudad Universitaria de Cantoblanco, Calle Francisco Tomás y Valiente, 7, 28049, Madrid.
adrian.mari@uam.es

La presencia de NO_3^- en agua representa un riesgo tanto para la salud humana como para el medio ambiente. Por ello, surge la necesidad de desarrollar métodos específicos de tratamiento para su empleo como agua potable. Actualmente, una de las técnicas más prometedoras es la reducción catalítica con H_2. En el presente estudio, se ha llevado a cabo la reducción de NO_3^- en una celda cross-flow con recirculación y saturación con H_2 y CO_2 en una cámara previa (Figura 1), empleando membranas catalíticas formadas por 60 mg de catalizadores bimetálicos Pd/Sn (2:1) al 5 % (m/m) soportados sobre materiales carbonosos. Además, se ha estudiado el efecto del control de la transferencia de H_2 en la selectividad hacia NH_4^+, compuesto legislado que se origina en la sobrerreducción de NO_3^- y que afecta a las propiedades organolépticas del agua.

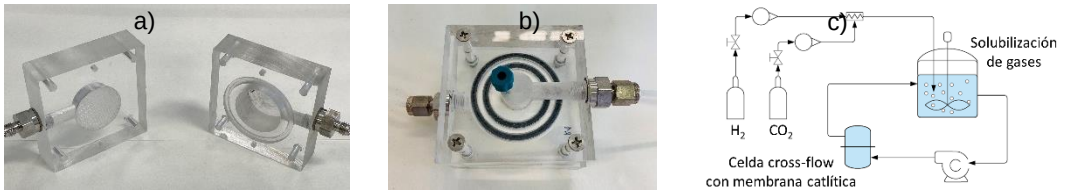


Figura 1- Celda cross-flow: sección transversal (a) y montaje completo (b). Esquema del dispositivo experimental (c).

Se ensayaron seis soportes carbonosos con distintas morfologías y propiedades físico-químicas: carbón activado (AC), nanofibras de carbono (CNF), grafito (G), óxido de grafeno reducido (OGr) y negros de humo (CB250G y CB350G). Estos se caracterizaron mediante adsorción/desorción de N_2 y CO_2, conductividad eléctrica, difracción de rayos X (DRX), microscopía de transmisión electrónica (TEM) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).
En la Figura 2a pueden observarse las conversiones obtenidas en la reducción de disoluciones de NO_3^-, trabajando con caudales de 50 mL min^{-1} de H_2 y 50 mL min^{-1} de CO_2. La mayoría de los catalizadores mostraron una conversión completa tras las 4 h de reacción. Sin embargo, las velocidades de reacción fueron superiores para aquellos soportados en AC y CB250G. En la Figura 2b se observan las selectividades a NH_4^+ para cada soporte, obteniéndose desde valores cercanos al 10-20 % (CNF y CB250G) hasta valores elevados del 60 % (G) y 90 % (OGr). En las Figuras 2c y 2d se observa que en condiciones de déficit de H_2, donde se trabajó con caudales desde 17 – 50 mL min^{-1}, se consigue una disminución de la selectividad a NH_4^+, aunque la actividad es menor.

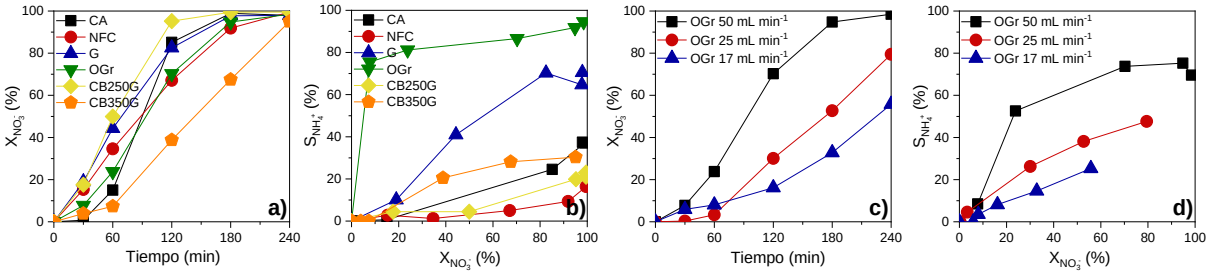


Figura 2- X_{NO3-} *vs* tiempo (a) y S_{NH4^+} *vs* X_{NO3-} (b) en condiciones standard ([NO_3^-] = 30 mg L^{-1}, q_{H2} = 50 N mL min^{-1}, q_{CO2} = 50 N mL min^{-1}) de los catalizadores Pd-Sn soportados en CA, NFC, G, OGr, CB250G y CB350G. X_{NO3-} *vs* tiempo (c) y S_{NH4^+} *vs* X_{NO3-} (d) del catalizador Pd-Sn/rGO a distintos caudales de H_2 (q_{H2} = 17 - 50 N mL min^{-1}).

Se ha determinado que la actividad catalítica es mayor en las membranas más uniformes y con soportes de mayor superficie específica, presumiblemente por una mejor dispersión de la fase metálica. Además, los catalizadores con una conductividad eléctrica elevada dan como resultado selectividades a NH_4^+ más bajas. Por otro lado, el control de la transferencia de H_2 puede utilizarse como una estrategia para controlar y disminuir la producción de NH_4^+ en la reducción de NO_3^-.

Agradecimientos
Agencia Estatal de investigación (RTI2018-098431-BI00, PRE-2019-088601), Comunidad de Madrid (PEJ-2020-AI/AMB-17551).

P-065

ACTIVIDAD Y ESTABILIDAD DE CATALIZADORES DE PD, RH Y PT SOPORTADOS EN G-AL_2O_3 EN LA HIDRODEBROMACIÓN CATALÍTICA DE RETARDANTES DE LLAMA BROMADOS.

Tema: T3. Catálisis medioambiental.

J. Nieto-Sandoval[1], M. Munoz[1], Z. M. de Pedro[1], J. A. Casas[1]
1 Departamento de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Madrid, Ctra. Colmenar km 15, 28049 Madrid, España
e-mail: julia.nieto-sandoval@uam.es

Los retardantes de llama bromados (BFRs) son ampliamente usados en la industria para la protección de materiales frente a la ignición. Entre ellos, uno de los más utilizados es el tetrabromobisfenol A (TBBPA) que, debido a su alta persistencia, ha sido identificado con frecuencia en matrices acuosas y supone un riesgo para el medioambiente y la salud de la población. El desarrollo de tecnologías eficientes para su completa eliminación de las aguas resulta de especial relevancia. La hidrodebromación catalítica (HDB) resulta una alternativa prometedora y respetuosa con el medioambiente que consiste en la reacción del compuesto organobromado con hidrógeno en presencia de un catalizador, para dar lugar a un producto final sin bromo y a ácido bromhídrico. En este trabajo se ha evaluado la efectividad del proceso de HDB en presencia de tres catalizadores comerciales de Pd, Rh y Pt soportados sobre alúmina para el tratamiento de TBBPA en matrices acuosas. Además, se han evaluado las condiciones de operación (cantidad de catalizador, temperatura y caudal) y la estabilidad del catalizador tras aplicaciones consecutivas.
Las reacciones de HDB se llevaron a cabo en un reactor de vidrio (500 mL) tipo tanque agitado al que se alimentó continuamente H_2 (10-50 mL N min^{-1}). Los catalizadores Pd/Al_2O_3, Rh/Al_2O_3 y Pt/Al_2O_3 tienen un contenido de fase activa del 1% en peso nominal, una relación Me^0/Me^{n+} cercana a 1, tamaño de partícula de 46 µm y área superficial entre 128-152 m^2 g^{-1}. La cantidad de catalizador se evaluó entre 0,25 y 1 g L^{-1} y la concentración inicial de TBBPA se fijó en 1 mg L^{-1} (0,0184 mmol L^{-1}). El efecto de la temperatura se estudió entre 15 y 35 ºC.

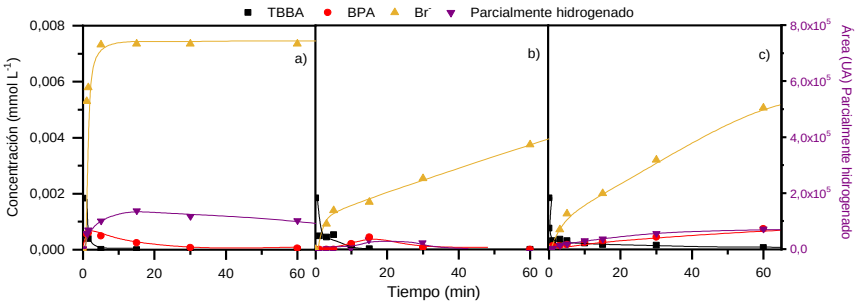


Figura 1- Evolución de TBBPA, intermedios y productos en la HDB con a) Pd/Al_2O_3, b) Rh/Al_2O_3 y c) Pt/Al_2O_3. ($[TBBPA]_0$ = 0,0184 mmol L^{-1}; H_2 = 50 mL N min^{-1}; $([Me/Al_2O_3]_0$ = 1 g L^{-1}; 25ºC).

Los experimentos en ausencia de H_2 (1 g L^{-1} de catalizador) mostraron porcentajes de adsorción del TBBPA sobre los distintos catalizadores entre 70-80%. Por ello, en todos los casos se estableció etapa inicial de 15 min de adsorción antes de comenzar la HDB mediante la introducción de H_2. Con los tres catalizadores, el TBBPA fue completamente convertido en menos de 10 min (Figura 1). A pesar de la fuerte adsorción sobre los catalizadores, tanto el TBBPA adsorbido como el libre reaccionaron completamente en el caso del Pd/Al_2O_3, permitiendo cerrar el balance de bromo (>95%). La debromación de TBBPA dio lugar a bisfenol A (BPA), un conocido disruptor endocrino, que seguidamente sufrió hidrogenación y generó un compuesto parcialmente hidrogenado. En el caso del Rh/Al_2O_3 y Pt/Al_2O_3, la HDB fue más lenta observándose un aumento menos brusco de la concentración de bromuro en el medio. En base a su elevada actividad, se seleccionó el catalizador de Pd/Al_2O_3 para continuar estudiando el proceso analizando el efecto de la cantidad de catalizador. Se observó una dependencia lineal con la velocidad de degradación del TBBPA, lo que permite descartar limitaciones externas por transferencia de masa. La reacción de HDB del TBBPA en presencia del catalizador Pd/Al_2O_3 puede describirse de acuerdo con una cinética de pseudo-primer orden, siendo la energía de activación aparente de 36 kJ mol^{-1}. Asimismo, se descartó que el H_2 fuese un reactivo limitante en el proceso ya que la actividad fue similar con independencia del caudal de H_2 utilizado. El catalizador mostró, además, una elevada estabilidad a lo largo de tres ciclos

sucesivos de HDB. En definitiva, la HDB con un Pd/Al_2O_3 se presenta como una solución eficiente y respetuosa con el medio ambiente para la eliminación del TBBPA en medio acuoso.

Agradecimientos
Los autores agradecen la ayuda recibida del Ministerio de Economía y Competitividad de España (MINECO) a través del proyecto PID2019-105079RB-I00 y de la Comunidad de Madrid a través del proyecto P2018/EMT-4341. J. Nieto-Sandoval y M. Munoz agradecen al MINECO la concesión de su contrato FPI (BES-2017-081346) y Ramón y Cajal (RYC-2016-20648), respectivamente.

SECAT 2021 Nuevos Retos de la Catálisis en Química, Medio ambiente y Energía
VALENCIA
18-20 OCTUBRE 2021

P-066

APLICACIÓN DEL PROCESO FOTO-FENTON PARA LA ELIMINACIÓN DE CIANOTOXINAS DEL AGUA A PH NEUTRO

Tema: T3. Catálisis medioambiental.

M. Munoz[1], D. Ortiz[1], J. García[1], S. Cirés[2], Z. M. de Pedro[1], A. Quesada[2], J.A. Casas[1]
1 Departamento de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Madrid, Crta. Colmenar km 15, 28049 Madrid, España.
2 Departamento de Biología, Universidad Autónoma de Madrid, Crta. Colmenar km 15, 28049 Madrid, España.
e-mail: macarena.munnoz@uam.es

Los afloramientos de cianobacterias, también conocidos como “blooms”, representan una importante amenaza para el medio ambiente y la salud humana. Se prevé que el cambio climático y la creciente eutrofización incrementen la magnitud e intensidad de estas proliferaciones a nivel mundial. En España, los “blooms” de cianobacterias son un fenómeno frecuente, que se estima afecta de un modo habitual a más del 35% de los embalses de nuestro país. Además de los evidentes problemas estéticos y de olores y sabores en el agua, estos “blooms” pueden contener cianotoxinas, metabolitos secundarios generados por las cianobacterias. Dichos compuestos muestran una naturaleza química variada y presentan distinto grado de toxicidad, pudiendo encontrarse desde hepatotoxinas o neurotoxinas hasta irritantes dérmicos. A pesar del riesgo que estos compuestos representan, las Estaciones de Tratamiento de Agua Potable (ETAP) no están específicamente diseñadas para la eliminación de las cianotoxinas. Dado que es previsible que la presencia de estos compuestos aumente de forma progresiva en los próximos años (fundamentalmente durante la época estival), el desarrollo de tecnologías innovadoras, limpias y de bajo coste, que permitan la eliminación efectiva de las cianotoxinas del agua es fundamental de cara a garantizar el acceso a un agua de calidad y mejorar así la salud pública. En este contexto, los procesos de oxidación avanzada se presentan como una alternativa prometedora. En este Trabajo, se ha estudiado la aplicación del proceso foto-Fenton a pH neutro empleando EDDS como quelante del hierro para la eliminación de la cilindrospermopsina (CYN), una de las cianotoxinas más tóxicas y estables halladas en las aguas de consumo.

Los experimentos de oxidación se llevaron a cabo en condiciones ambientales (25 ºC, 1 atm) y a pH natural (pH_0~7) empleando reactores de vidrio de 20 mL. La temperatura y la velocidad de agitación (500 rpm) fueron controladas mediante una placa magneto-calefactora. Los reactores de vidrio se colocaron en el interior de un vaso rodeado de tiras LED por su parte lateral y superior, recibiendo una irradiancia total vertical de 87 W m^{-2} y horizontal de 60 W m^{-2}, todo ello en un intervalo de longitud de onda dentro del espectro visible. La concentración inicial de CYN se estableció en 100 μg L^{-1}. Se realizó un estudio completo del efecto de las condiciones de operación considerando la dosis de H_2O_2 (0,4 mg L^{-1} (cantidad estequiométrica) – 50 mg L^{-1}), la concentración de Fe^{3+} (1 – 7 mg L^{-1}) y la relación molar hierro:EDDS (1:0,5 – 1:3).

El proceso foto-Fenton mostró ser altamente efectivo para la oxidación del CYN en el intervalo de condiciones de operación estudiado, alcanzándose la completa eliminación de la cianotoxina en tiempos inferiores a una hora cuando se empleó una concentración de H_2O_2 de, al menos, 15 mg L^{-1}, una concentración de catalizador superior a 2 mg L^{-1} y una relación Fe^{3+}:EDDS de 1:0,5. A modo de ejemplo, en la Figura 1 se muestran los resultados obtenidos con las diferentes dosis de hierro ensayadas. Como se puede observar, la concentración de la cianotoxina permaneció prácticamente constante en presencia de H_2O_2 y luz cuando no se empleó catalizador, lo que pone de manifiesto la elevada persistencia de este compuesto y la alta efectividad del sistema catalítico propuesto.

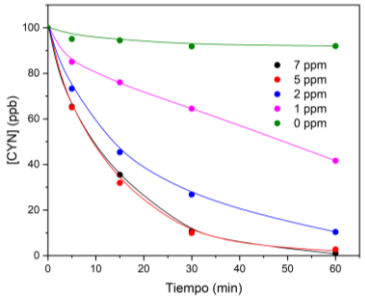


Figura 1. Efecto de la concentración de hierro en la evolución de la concentración de CYN a lo largo de la reacción de oxidación foto-Fenton.

Agradecimientos
Los autores agradecen la ayuda recibida del Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED-2019; proyecto TALGENTOX (920PTE0102)) y del Ministerio de Economía y Competitividad de España (MINECO) a través del proyecto PID2019-105079RB-I00. Macarena Munoz agradece al MINECO la concesión de su contrato Ramón y Cajal (RYC-2016-20648). David Ortiz agradece al MIU la concesión de su contrato FPU (FPU19/04816).

P-067

EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD Y ESTABILIDAD DE CATALIZADORES BASADOS EN METALES PRECIOSOS SOPORTADOS EN G-AL_2O_3 EN LA HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA DEL FUNGICIDA PROCLORAZ.

Tema: T3. Catálisis medioambiental.

R. B. DEL OLMO [1], J. Nieto-Sandoval[1], Z. M. de Pedro[1], M. Munoz[1], J. A. Casas[1]

[1]Departamento de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Madrid, Ctra. Colmenar km 15, 28049 Madrid, Spain
**autor correspondiente:*
e-mail: raul.benitodl@uam.es

Los compuestos azólicos son sustancias usadas habitualmente como pesticidas lo que favorece su presencia en los medios acuosos, habiendo sido detectados incluso en las aguas captadas para la obtención de agua potable. Recientemente, se han incluido una gran variedad de estos compuestos en la Lista de Observación de la UE (Decisión 2020/1161), entre los que se incluye el procloraz (PCZ), un compuesto comúnmente empleado como fungicida y cuya elevada persistencia supone una amenaza para el medio ambiente. En este contexto, y teniendo en cuenta que las Estaciones de Tratamiento de Agua Potable (ETAPs) no están diseñadas para lograr la completa eliminación de este tipo de contaminantes, resulta esencial el desarrollo de tecnologías que resulten eficaces para la degradación de los compuestos azólicos. La hidrodecloración catalítica (HDC) en fase acuosa, basada en la reacción de los compuestos organoclorados con hidrógeno en presencia de un catalizador para dar lugar a productos orgánicos libres de cloro y ácido clorhídrico, se presenta como una alternativa prometedora para tal fin. Este trabajo tiene como objetivo evaluar la actividad y estabilidad de catalizadores de Rh, Pt y Pd soportados sobre γ-alúmina en la HDC para el tratamiento del contaminante azólico PCZ.

Los experimentos de HDC se llevaron a cabo en un reactor de vidrio (500 mL) equipado con control de temperatura y aplicando agitación magnética (900 rpm). Se trabajó en condiciones ambientales (25 ºC, 1 bar) con alimentación continua de H_2 (50 N ml min^{-1}). La concentración inicial de PCZ se varió de 0,1 a 10 mg L^{-1} y la de catalizador se fijó en 0,25 g L^{-1}. Los catalizadores Pd/Al_2O_3, Rh/Al_2O_3 y Pt/Al_2O_3 presentan un contenido nominal de fase activa del 1% en peso, una relación Me^0/Me^{n+} cercana a 1, tamaño medio de partícula de 46 µm y un área superficial entre 128-152 m^2 g^{-1}.

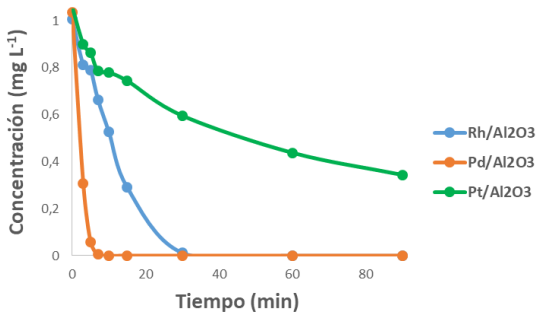


Figura 1- HDH del procloraz con catalizadores de Pd/Al_2O_3, Pt/Al_2O_3 y Rh/Al_2O_3
($[PCZ]_0$= 1 mg L^{-1}; H_2= 50 N ml min^{-1}; $[catalizador]_0$= 0,25 g L^{-1}; 900 rpm; 25ºC)

Como se muestra en la Figura 1 se logró la completa eliminación del PCZ en menos de 30 min con los catalizadores Pd/Al_2O_3 y Rh/Al_2O_3, mientras que con el Pt/Al_2O_3 solo se alcanzó un 60% de conversión tras 90 min. Se evaluó la estabilidad de los tres catalizadores en ciclos consecutivos de HDC de 90 min, obteniendo una actividad constante en los tres ciclos con los catalizadores Pd/Al_2O_3 y Rh/Al_2O_3. Sin embargo, el Pt/Al_2O_3 mostró una progresiva desactivación, reduciéndose su actividad un 23% tras el tercer ciclo. Los resultados obtenidos permiten concluir que el catalizador Pd/Al_2O_3 no solo resulta más activo, sino también más estable en la HDH del PCZ. Es importante destacar que durante el tratamiento se determinó una contribución de la adsorción a la eliminación del contaminante cercano al 20 %. Por otro lado, se determinaron los intermedios de reacción durante

la HDH de PCZ con el catalizador Pd/Al_2O_3 realizando ensayos con una elevada concentración inicial de PCZ (10 mg L^{-1}) en los que se logró cerrar el balance de cloro por encima del 90 %.
En conclusión, el proceso HDC con el catalizador Pd/Al_2O_3 es efectivo para la eliminación del PCZ mostrando el catalizador una elevada estabilidad tras tres ciclos consecutivos de HDC.

Agradecimientos
Los autores agradecen la ayuda recibida del Ministerio de Economía y Competitividad de España (MINECO) a través del proyecto PID2019-105079-RB-100 y a la CM a través del proyecto P2018/EMT-4341. M. Muñoz agradece al MINECO el contrato Ramón y Cajal (RYC-2016-20648) y J. Nieto-Sandoval el contrato FPI (BES-2017-081346).

P-068

ELIMINACIÓN DE PESTICIDAS AZÓLICOS HALOGENADOS MEDIANTE HIDRODEHALOGENACIÓN CATALÍTICA EN FASE ACUOSA

Tema: T3. Catálisis medioambiental.

R. B. DEL OLMO [1], J. Nieto-Sandoval[1], M. Munoz[1], Z. M. de Pedro[1], J. A. Casas[1]

[1]Departamento de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Madrid, Ctra. Colmenar km 15, 28049 Madrid, Spain
e-mail: raul.benitodl@uam.es

Los compuestos azólicos halogenados, habitualmente empleados como pesticidas, son contaminantes de alta persistencia y toxicidad por lo que representan un importante problema para el medio ambiente y la salud humana. Este hecho ha llevado a la inclusión de varios de ellos en la tercera Lista de Observación de la UE (Decisión 2020/1161) para su monitorización en las cuencas hidrográficas de toda Europa. La amplia utilización de estos compuestos contribuye a su gran ubiquidad en el medio ambiente, habiéndose detectado incluso en los puntos de captación utilizados para la obtención de agua potable. Esta situación, unida a la eficacia limitada de las Estaciones de Tratamiento de Agua Potables (ETAPs) para lograr la eliminación de estos compuestos, evidencia la necesidad de desarrollar tecnologías innovadoras para su degradación. En este sentido, la hidrodehalogenación (HDH) en fase acuosa aparece como una tecnología prometedora para la degradación de los compuestos azólicos de naturaleza halogenada. Durante el proceso, los contaminantes reaccionan con el hidrógeno en presencia de un catalizador dando lugar a productos orgánicos libres de halógenos y a los ácidos halhídricos correspondientes. Este trabajo pretende evaluar la viabilidad de la HDH para la eliminación de cinco pesticidas azólicos halogenados: imazalil (IMZ), penconazol (PEN), tetraconazol (TET), tebuconazol (TEB) y el metconazol (MET) empleando un catalizador comercial de Pd/γ-Al_2O_3 (Alfa Aesar).
Los experimentos de HDH se llevaron a cabo a presión atmosférica en un reactor de vidrio (500 mL) con control de agitación (900 rpm) y temperatura (25 ºC). Cada pesticida azólico (0,1 mg L^{-1}) fue tratado individualmente, manteniendo un burbujeo constante de H_2 (50 N ml min^{-1}) gracias a un difusor localizado en la zona inferior del reactor. Se realizaron ensayos con una elevada concentración de pesticidas (10 mg L^{-1}) para determinar los intermedios formados en cada caso. Además, se evaluó la estabilidad del catalizador en ciclos sucesivos de HDH y la versatilidad del sistema se probó en una matriz acuosa real (agua de grifo).

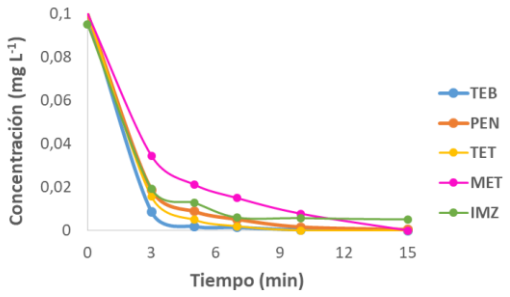


Figura 1- Evolución de la concentración de los pesticidas azólicos halogenados durante la reacción de HDH con Pd/Al_2O_3.
([Contaminante]$_0$= 0,1 mg L^{-1}; H_2= 50 N ml min^{-1}; [Pd/Al_2O_3]$_0$= 0,25 g L^{-1}; 900 rpm; 25ºC)

Todos los pesticidas azólicos halogenados tratados se eliminaron completamente en menos de 15 min mediante HDH empleando 0,25 g L^{-1} del catalizador Pd/γ-Al_2O_3 (Fig. 1). La contribución de la adsorción osciló entre el 15 y el 20 % en todos los casos. La eliminación de los diferentes contaminantes se describió adecuadamente mediante una cinética de pseudo-primer orden, obteniendo valores de las constantes cinéticas en el rango de 0,25 a 0,57 min^{-1}. El orden de reactividad fue: TEB > TET > PEN > IMZ > MET. En los ensayos realizados con una mayor concentración inicial de los contaminantes se identificaron los intermedios y productos de reacción, confirmándose además el cumplimiento del balance de cloro que en todos los casos superó el 95 %. El catalizador Pd/γ-Al_2O_3 mostró una elevada estabilidad en tres ciclos sucesivos de HDH (30 min/ciclo) para eliminación del PEN y MET, no apreciándose cambios en su actividad. Por último, la versatilidad del sistema se comprobó empleando agua de grifo como matriz. En este caso no se observaron diferencias significativas en la velocidad de degradación de los cinco pesticidas a pesar

de la mayor complejidad de la matriz. En definitiva, el proceso HDH resultó versátil y efectivo para la eliminación de los pesticidas azólicos halogenados incluso en una matriz real, resultando además el catalizador de Pd/Al_2O_3 muy estable en el proceso.

Agradecimientos
Los autores agradecen la ayuda recibida del Ministerio de Economía y Competitividad de España (MINECO) a través del proyecto PID2019-105079-RB-100 y a la CM a través del proyecto P2018/EMT-4341. M. Muñoz agradece al MINECO el contrato Ramón y Cajal (RYC-2016-20648) y J. Nieto-Sandoval el contrato FPI (BES-2017-081346).

P-069

OXIDACIÓN DEL GRUPO DE PLAGUICIDAS AZÓLICOS INCLUIDOS EN LA LISTA DE OBSERVACIÓN DE LA DECISIÓN UE 2020/1161 MEDIANTE EL PROCESO FENTON HETEROGÉNEO

Tema: T3. Catálisis medioambiental.

N. Lopez-Arago[1], J. Nieto-Sandoval[1], M. Munoz[1], Z. M. de Pedro[1], J.A. Casas[1]
1 Departamento de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Madrid, Crta. Colmenar km 15, 28049 Madrid, España.
e-mail: neus.lopez@uam.es

El elevado consumo de plaguicidas, empleados a nivel mundial para mejorar el rendimiento de los cultivos y proteger la salud humana, genera un importante impacto sobre el medio natural dada su elevada persistencia y alta toxicidad. A menudo, estos compuestos acaban contaminando los cursos de agua, lo que supone un importante riesgo para los ecosistemas acuáticos. Recientemente, la UE ha incluido a un amplio grupo de compuestos azólicos, entre los que se encuentran seis plaguicidas halogenados, en su tercera Lista de Observación (Decisión 2020/1161), con el objetivo de monitorizarlos en las cuencas hidrográficas y evaluar su riesgo medioambiental. En este contexto, el desarrollo de tecnologías que garanticen su completa eliminación del agua supone un reto para la comunidad científica. Así, el objetivo de este trabajo es evaluar la efectividad en la degradación de cinco de estos plaguicidas halogenados: metconazol (MET), tetraconazol (TET), tebuconazol (TBZ), penconazol (PEN) y procloraz (PCZ)) mediante el proceso Fenton heterogéneo empleando el sistema de bajo coste magnetita/peróxido de hidrógeno (Fe_3O_4-R400/H_2O_2).

Las reacciones se llevaron a cabo en discontinuo en un reactor de vidrio tipo tanque agitado a 25ºC, ajustando el pH inicial a 5. Se estableció una concentración inicial de cada plaguicida de 1000 µg L^{-1}, utilizando la dosis estequiométrica de H_2O_2 para la completa oxidación de cada contaminante, y la concentración de catalizador (Fe_3O_4-R400) se fijó en 0,5 g L^{-1}.

En la Figura 1 se muestra la evolución de los plaguicidas tratados individualmente mediante el proceso Fenton heterogéneo. En las condiciones indicadas se logró la completa eliminación de todos ellos en menos de 1 h de reacción, con la excepción de PEN que alcanzó una eliminación del 96%. Por su parte, el catalizador mostró una notable estabilidad siendo la concentración de hierro lixiviado en el efluente final de reacción menor de 0,7 mg L^{-1} en todos los casos, y manteniendo el sólido sus propiedades magnéticas inalteradas. Los resultados experimentales pudieron ajustarse adecuadamente a una ecuación cinética de pseudo-primer orden dependiente de la concentración de plaguicida, obteniéndose valores de las constantes cinéticas en el intervalo de 0,05 a 0,19 min^{-1}, siguiendo el orden de reactividad: MET > PCZ > TET > TBZ > PEN.

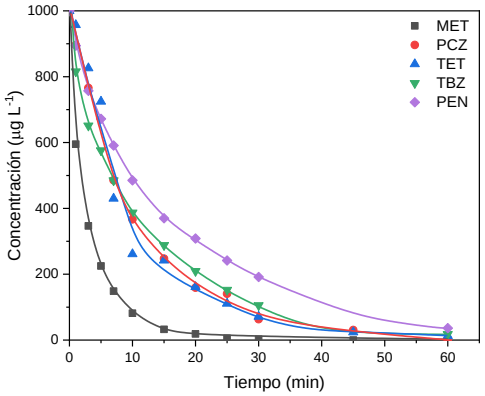


Figura 1 – Evolución de los plaguicidas a lo largo de la reacción mediante el Fenton
$[Plaguicidas]_0$ = 1000 µg L^{-1}; $[H_2O_2]$ = dosis estequiométrica; $[Fe_3O_4$-R400] = 0,5 g L^{-1}; 25°C; pH = 5

En conclusión, el proceso Fenton heterogéneo resultó efectivo para la eliminación de plaguicidas azólicos halogenados del agua en tiempos de reacción razonables. Actualmente, se está evaluando la versatilidad del sistema empleando matrices acuosas reales (efluentes de depuradora y aguas de río). Asimismo, con el fin de garantizar la viabilidad del proceso propuesto, se están estudiando en profundidad los intermedios de reacción generados para establecer los esquemas de reacción correspondientes y se está analizando la evolución de la ecotoxicidad durante la reacción.

Agradecimientos
Esta investigación ha sido apoyada por la AEI española a través del proyecto PID2019-105079-RB-100 y por la CM a través del proyecto P2018/EMT-4341. M. Muñoz agradece a la AEI española el contrato postdoctoral Ramón y Cajal (RYC-2016-20648), J. Nieto-Sandoval el contrato FPI BES-2017-081346 y N. Lopez-Arago el contrato predoctoral FPI PRE2020-094527.

P-070

CARBÓN ACTIVO DOPADO CON N COMO SOPORTE DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS PARA LA REDUCCIÓN CATALÍTICA DE NITRATO

Tema: T3. Catálisis medioambiental.

I. Sanchis, E. Díaz, J. J. Rodríguez, A. F. Mohedano
Departamento de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Madrid, Crta. Colmenar Viejo km 15, 28049, Madrid, España.
ines.sanchis@uam.es

En los últimos años, ha crecido el interés en la valorización de residuos biomásicos mediante carbonización hidrotermal (HTC, hydrothermal carbonization) para la producción de hidrochar, potencial precursor de carbón activo (CA). El proceso de HTC se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre los 180 y 250 ºC y tiempos de residencia entre 1 y 24 h, dando lugar a una fase sólida, hidrochar, un agua de proceso y una corriente gaseosa minoritaria compuesta principalmente por CO_2. El hidrochar es sometido a activación física o química para transformarse en un carbón activo. Además, se ha demostrado que la incorporación de N mejora las características eléctricas, mecánicas y estructurales de los carbones, favoreciendo la dispersión metálica cuando se usan como soportes de catalizadores metálicos. El objetivo de este trabajo es la preparación de catalizadores de Pd-Sn soportados en carbones activos preparados a partir de residuos y la evaluación de su actividad y selectividad en la reducción catalítica de nitrato (NO_3^-), uno de los contaminantes inorgánicos más extendidos en las fuentes de agua subterránea en todo el mundo.

La preparación de los soportes catalíticos se ha llevado a cabo mediante la carbonización hidrotermal de huesos de aceituna (OS) y restos de poda (PW) (230 ºC, 16 h, 80 % humedad) y posterior activación química del hidrochar con H_3PO_4. La adición del agente dopante ($(NH_4)_2SO_4$), en un relación másica C:N de 5, se ha realizado durante el proceso de HTC. Los CA resultantes se impregnaron con Na_2PdCl_4 (1,5 % peso Pd) y $SnCl_2$ (1 % peso Sn) mediante impregnación a humedad incipiente, se calcinaron a 200 ºC (3 h) y se redujeron a 100 ºC (H_2, 1 h) antes de reacción. Los catalizadores se caracterizaron mediante isotermas de adsorción-desorción de N_2, análisis elemental y espectrometría de fluorescencia de rayos X de reflexión total (TXRF). Los ensayos de reducción catalítica de NO_3^- se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo (τ = 5.6 (kg_{cat} h)/mol, 0,13 mL/min H_2, 100 mL/min CO_2).

La introducción de N en la estructura del HC fue efectiva para ambos materiales (CA-PW_N y CA-OS_N), provocando una mejora en las propiedades texturales de los catalizadores, más evidente en el caso del carbón activo preparado a partir de residuos de poda, incrementándose considerablemente su superficie (Tabla 1). En la Figura 1, se presentan los resultados obtenidos en los ensayos de reducción catalítica de NO_3^-. Los catalizadores sintetizados empleando los CA dopados con N, exhibieron mayor actividad que los no dopados y una elevada estabilidad durante las 100 h del ensayo. Con respecto a la producción de NH_4^+, también se observó una influencia positiva del dopaje en disminuir la selectividad a este compuesto, del 100 % al 40 % en el caso de los catalizadores soportados sobre CA-OS y CA-OS_N, respectivamente. Sin embargo, los valores de conversión de NO_3^- alcanzados junto con la selectividad a NH_4^+ conllevan a una producción de éste alejada del límite establecido por la legislación.

Tabla. 1 Características de los carbones activos preparados a partir de residuos

Carbón Activo	N (%)	S_{BET} (m^2/g)	V_{meso} (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)	Carbón Activo	N (%)	S_{BET} (m^2/g)	V_{meso} (cm^3/g)
CA-PW	0,6	823	0,65	0,18	CA-OS	0,3	417	0,15
CA-PW_N	2,1	1369	0,80	0,52	CA-OS_N	2,8	968	0,36

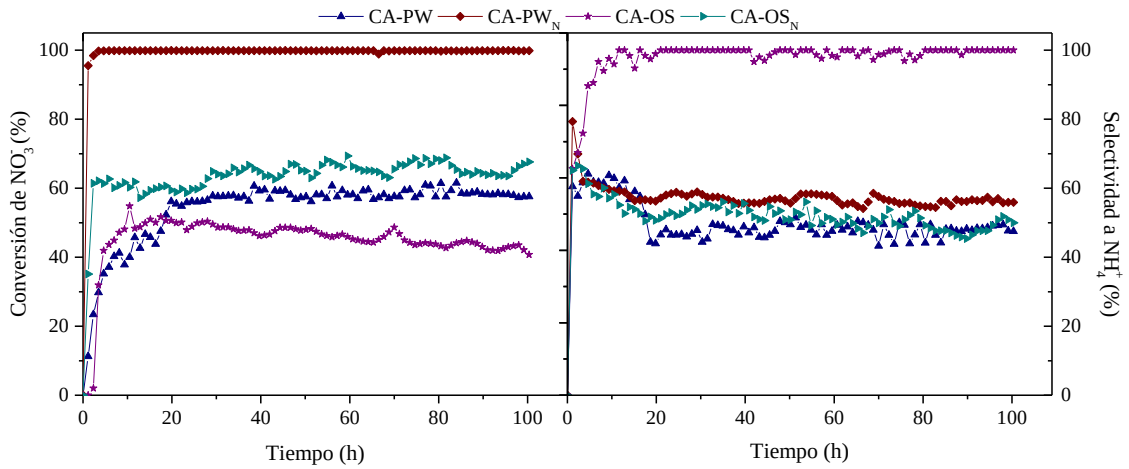


Fig. 1 Conversión de NO_3^- y selectividad a NH_4^+ de los catalizadores de Pd-Sn (1.5-1 %) soportados sobre los diferentes CA

Agradecimientos: los autores agradecen al MINECO (PID2019-108445RB-I00) y a la CM (BIOTRES-CM, S2018/EMT-4344).

SECAT 2021 Nuevos Retos de la Catálisis en Química, Medio ambiente y Energía
VALENCIA
18-20 OCTUBRE 2021

P-071

CATALIZADORES DE NÍQUEL TIPO PEROVSKITA PARA LA REVALORIZACIÓN DEL BIOGÁS. EFECTO DEL MÉTODO DE SÍNTESIS.

Tema: T3. Catálisis medioambiental.

S. Montilla Verdú, V. Torregrosa Rivero, M. J. Illán Gómez
Universidad de Alicante. Av. Alicante s/n, San Vicente del Raspeig, Alicante, España.
smv33@alu.ua.es

Los óxidos mixtos con estructura tipo perovskita (ABO_3) se utilizan ampliamente en la industria por su bajo precio, alta estabilidad, y buenas propiedades ópticas, magnéticas, electrónicas y ferroeléctricas [1]. En la última década, las perovskitas se han utilizado como catalizadores para la reacción de reformado seco de metano (DRM) ya que, tras la etapa de reducción, se obtienen partículas muy pequeñas y bien dispersas de la fase activa, que aumentan la actividad y la estabilidad del catalizador, [2] ya que disminuyen la sinterización y la formación de depósitos carbonosos. Valderrama y col. [2] sintetizaron y caracterizaron una serie de perovskitas $LaNi_{1-x}Mn_xO_3$ para catalizar la reacción DRM y concluyeron que la sustitución parcial de níquel por manganeso permite obtener sólidos con elevada actividad y estabilidad en los que mejora la interacción entre Ni y La_2O_3 debido al efecto sinérgico que suprime la sinterización y formación de depósitos de carbón. En este trabajo, se analiza el efecto del método de incorporación de níquel en la actividad catalítica de una perovskita $BaMnO_3$ para la reacción de DRM a 700ºC.

Materiales y métodos

Se han sintetizado dos perovskitas Ni-$BaMnO_3$ con un 5% en peso de níquel, mediante dos procedimientos: i) preparando la perovskita $BaMnO_3$ por el método sol-gel [3] e incorporando el Ni por impregnación por humedad incipiente, y ii) la perovskita $BaMn_{0.8}Ni_{0.2}O_3$ en la que el níquel fue introducido durante el proceso sol-gel para sustituir parcialmente al manganeso. Los catalizadores se caracterizaron mediante: ICP-OES, BET, DRX, XPS, RTP-H_2 y FE-SEM y se determinó su actividad catalítica en la reacción de DRM a 700ºC después de una reducción previa a 500ºC durante 2 horas en un flujo de 5% H_2/He. Los gases de salida del reactor se analizan utilizando un cromatógrafo HP 6890 Series.

Resultados y discusión

Como se observa en la Figura 1, el catalizador $BaMn_{0.8}Ni_{0.2}O_3$ con estructura tipo perovskita (DRX) es más activo que el 5% Ni/$BaMnO_3$ porque presenta más vacantes de oxígeno en superficie (determinadas por XPS) que parecen actuar como sitios activos para la activación de CO_2 y, además, el níquel presenta un menor tamaño medio de partícula (XPS y FE-SEM), que facilita la activación del enlace C-H del CH_4 y minimiza la formación de depósitos carbonosos.

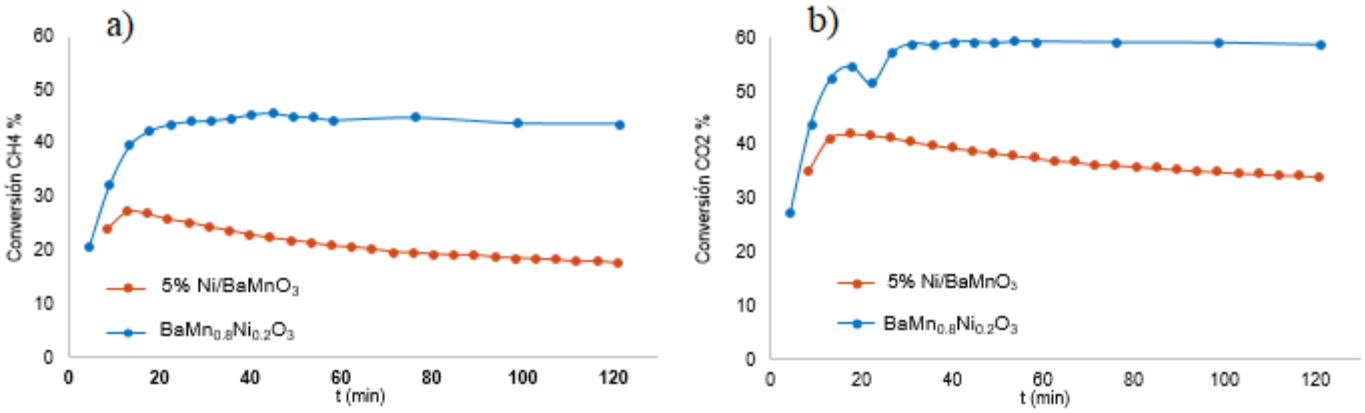


Figura 1. Actividad catalítica para la reacción DRM a 700ºC de 5% Ni/$BaMnO_3$ y $BaMn_{0.8}Ni_{0.2}O_3$. a) Conversión CH_4, b) conversión CO_2.

Agradecimientos
Los autores agradecen la financión económica al Gobierno de España (MINCINN: Proyecto PID2019-105542RB-I00)), a la Unión Europea (Fondos FEDER) y a la Generatilat Valenciana (Proyecto Prometeo II 2018/076).

Referencias

[1] Garba, Z. N.; Zhou, W.; Zhang, M.; Yuan, Z. A Review on the Preparation, Characterization and Potential Application of Perovskites as Adsorbents for Wastewater Treatment. *Chemosphere.* **2020**, *244*, 125474.

[2] Valderrama, G.; Kiennemann, A.; de Navarro, C. U.; Goldwasser, M. R. $LaNi_{1-X}Mn_xO_3$ Perovskite-Type Oxides as Catalysts Precursors for Dry Reforming of Methane. *Appl. Catal. A Gen.* **2018**, *565*, 26–33.

[3] Torregrosa-Rivero, V.; Albaladejo-Fuentes, V.; Sánchez-Adsuar, M.S.; Illán-Gómez, M. J. Copper Doped $BaMnO_3$ Perovskite Catalysts for NO Oxidation and NO_2-Assisted Diesel Soot Removal. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 35228–35238.

P-072

CATALYTIC PERFORMANCE OF MIL-100 (FE) IN THE FIXATION OF CO_2 INTO CYCLIC CARBONATES

Tema: T3. Catálisis medioambiental.

J.J. Delgado-Marín, J. Narciso, Enrique V. Ramos-Fernández
Laboratorio de Materiales Avanzados, Instituto Universitario de Materiales de Alicante – Dpto. de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Apartado 99, E-03080 Alicante, Spain
jj.delgado@ua.es

Catalytic coupling of CO_2 with epoxides to form cyclic carbonates is one of the most efficient methods for CO_2 fixation. Organic cyclic carbonates can be used as electrolytic elements of lithium batteries, monomers for polymerization and organic intermediates for medicines and fine chemicals. CO_2 cycloaddition is catalysed by Lewis acid catalysts (usually homogenous catalysts) with the help of a co-catalysts (quaternary ammonium salts). In the last few years, the scientific community is looking for a competitive heterogeneous catalyst.

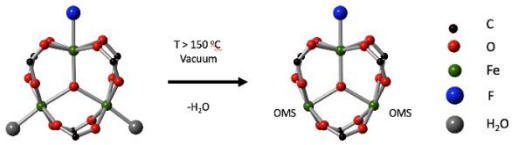


Figure 1- Activation of MIL-100 (Fe) as catalyst.

In this contexts, Metal-Organic Frameworks (MOFs) have emerged as a new class of catalysts with outstanding properties such as large surface area, well-ordered porous structures and chemical tuneability. Among these, MIL-100(Fe) have already been used as Lewis acid sites. This MOF is composed by a trimers of Fe atoms octahedrally coordinated. One of the six coordination sites of the Iron atoms are coordinated with guest molecules (see figure 1). Some of these guest molecules can be partially removed, creating the so-called Open Metal Sites (OMS) that have Lewis acid nature. MIL-100(Fe) is synthetized in the presence of fluorine. This fluorine can be strongly coordinate to the metal centre and it is difficult to be removed (see figure 1). In this work, we are going to study how the presence of fluorine in the structure affects to the catalytic properties of the MIL-100(Fe).

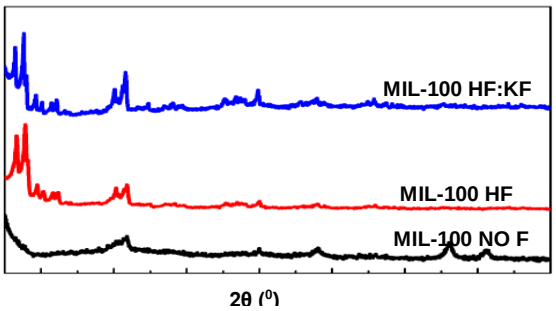


Figure 2- XRD patterns of MIL-100 synthesized.

Figure 2 shows three different synthesis of MIL-100 (Fe) that were performed. MIL-100 NO F refers to synthesis in which no fluorine was introduced. The fluorine is part of the structure of MIL-100 (Fe) conferring stability and crystallinity, so the absence of F produces a quasi-amorphous phase. In the other hand, MIL-100 HF is the typical synthesis of this type of MOF with hydrofluoric acid. Finally, MIL-100 HF:KF has been synthesized with the same quantity of fluorine that MIL-100 HF, but in this case, the fluorine was supplied by the hydrofluoric acid and potassium fluoride in the same proportions. Last two MIL-100(Fe) are crystalline.

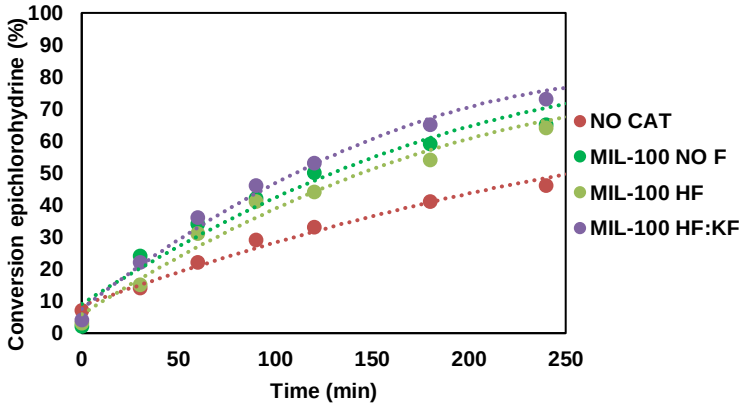


Figure 3- Cycloaddition of CO2 with epichlorohydrine.
Reaction at 60ºC, 15 bar CO_2, MIL-100 (Fe) as catalyst and TBAI as co-catalyst.

The cycloaddition of CO_2 was carried out at 60ºC, 15 bar CO_2 pressure, using MIL-100 (Fe) as catalyst and tetrabutylammonium iodide (TBAI) as co-catalyst. The Figure 3 shows the results of the reaction. It is obvious the improve when MIL-100 (Fe) is used as catalyst. Nevertheless, TBAI is larger than the opening of micropores, so a smaller co-catalyst should be sought to take

more advantage of the whole structure of the MOF**.**

Tetramethylammonium bromide (TMAB), is six times smaller than TBAI. When TMAB is used as co-catalyst and MIL-100 as catalyst, the improve of the conversion of epychlorohydrine increase from 123% with TBAI to 255%. The selectivity of the reaction is >99%**.**

P-073

EVALUATING THE UNCATALYSED AND CATALYSED COMBUSTION BEHAVIOUR OF MODEL AND REAL GDI SOOT FROM TG-MS EXPERIMENTS: OBTENTION OF KINETIC PARAMETERS

Tema: T3. Catálisis medioambiental.

I. Mekki[1], J.A. Aracil Hernández[1], J.C. Martínez Munuera[1], P. Piqueras[2], J. de la Morena[2], A. García García[1]

[1] Grupo MCMA, Departamento de Química Inorgánica e Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante, Carretera de Sant Vicent del Raspeig, s/n, 03690, Sant Vicent del Raspeig, Alicante.

[2] CMT-Motores Térmicos, Universitat Politècnica de València, Camino de Vera s/n, Valencia, 46022.

a.garcia@ua.es

In response to the stringent CO_2 regulations across the major markets, Original Equipment Manufacturers (OEMs) are adopting combined strategies of rapidly advancing internal combustion engine technologies. The situation in Europe is challenging because of the rapid decline in the market share for light-duty diesel, which still provides a 15-20% advantage over gasoline vehicles. Concurrently, gasoline engines, which are gaining market share, are improving and recent studies also prove the possibility of 20-30% fuel efficiency gains ahead, with no or mild electrification. In this sense, Gasoline direct injection (GDI) engines have gained popularity in recent years due to the fuel efficiency and performance improvements they offer over Port fuel injection (PFI) engines. GDI vehicles have captured an important fraction of the market share in Europe and boosted, downsized GDI engines offer improved fuel economy over much of the engine map versus traditional gasoline engines. Nevertheless, GDI engines also have some drawbacks compared to PFI engines, such as the superior particulate formation, mainly fine particles (broadly in the 10-100 nm size range). While the emissions may be low on a mass basis, these can be very high (10^{11}-10^{13} #/km) on a number basis. These numbers of particles emitted per kilometre are more than an order of magnitude higher than for PFI engines, exceeding the tailpipe limit of $6 \cdot 10^{11}$ #/km in Europe. Therefore, GPFs (Gasoline Particulate Filters) have been commercialized and are rapidly becoming a ubiquitous part of new GDI after-treatment systems.

A key aspect of the particulate filter operation is the regeneration through the oxidation of the accumulated soot. In diesel applications, passive soot oxidation occurs at appreciable rates by oxidizing soot with NO_2 present in the exhaust gas at temperatures in the range of 300–450°C, which can be achieved under some medium load conditions. Conversely, in gasoline applications, the exhaust gas temperatures are typically higher compared to diesel. However, due to the high efficiency of the upstream or integrated three-way catalyst (TWC), essentially no NO_2 is available for the passive soot oxidation known from diesel applications. In addition, in normal stoichiometric λ=1 operation, there is also no appreciable oxygen available as oxidant. Oxygen is available only during fuel cuts events, such as decelerations. In this context, Pt-based catalysts are expensive and quite ineffective for soot combustion in the absence of NOx. The ability of ceria-based materials to promote oxygen storage/redox behaviour is behind their application as practical soot oxidation catalysts under O_2. Therefore, catalysts which could assist soot oxidation under long periods with no (or very low) O_2 supply, will be demanded. The efficiency of the own active oxygen species released from ceria-praseodymia mixed oxides to oxidize soot under inert atmosphere, (*loose contact* mode), was well demonstrated in a previous work from the authors. In the present communication, the goal is to analyse the uncatalyzed and catalysed combustion behaviour of model soot (Printex-U) and a real GDI soot, (collected from a GDI engine), supplied by CMT-UPV, since the soot reactivity is a primary property that affects the dynamics of the GPF regeneration.

A deep knowledge of the GDI soot oxidation behaviour versus model soot (Printex-U) has been gained by means of TG-MS analysis and the corresponding obtention of intrinsic kinetic parameters. New understanding on the oxidation of GDI soot versus model soot is provided by conducting isothermal TG-MS tests that comprise the temperature range of interest because of the application studied (500-525-550°C), combined with different O_2 concentrations (0.25-1.3-16.6%). These values emulate real working conditions from the very small O_2 concentration governed by the lambda control to high O_2 concentration representative of fuel cut off events in which passive filter regeneration is promoted.

The detailed analysis of the results suggests that the whatever the conditions tested, GDI soot is more reactive than Printex-U, specially at low carbon conversions. For the catalysed reaction, catalysed combustion rate is much higher for GDI soot than for model soot, for the selected ceria-praseodymia catalyst.

SECAT 2021 Nuevos Retos de la Catálisis en Química, Medio ambiente y Energía
VALENCIA
18-20 OCTUBRE 2021

P-074

CATALIZADORES BASADOS EN BARIO, MANGANESO Y COBRE PARA LA OXIDACIÓN DE CO

Tema: T3. Catálisis medioambiental.

A. Díaz Verde[1], V. Torregrosa Rivero[1], M. J. Illán Gómez[1]
1 Universidad de Alicante. Av. Alicante s/n, San Vicente del Raspeig, Alicante, España.
adv29@gcloud.ua.es

Los óxidos mixtos con estructura tipo perovskita (ABO_3) presentan propiedades catalíticas interesantes para el control de la contaminación atmosférica, siendo además una potencial alternativa al uso de catalizadores basados en metales nobles. En un estudio previo de la serie de catalizadores Ba_xMnO_3 para la oxidación de CO, la perovskita $Ba_{0,7}MnO_3$ (B0,7M) fue el catalizador más activo, debido a que presenta la mayor cantidad de vacantes de oxígeno, que parecen actuar como sitios activos. Por otra parte, la elevada selectividad a CO_2 observada en una serie de catalizadores $BaMn_{1-x}Cu_xO_3$ utilizados para la oxidación de carbonilla diésel reveló su alta capacidad para oxidar CO a CO_2. Con el objetivo de aumentar la actividad catalítica de las perovskitas basadas en bario y manganeso para la oxidación de CO (en condiciones similares a las de los gases de escape de los motores de gasolina de última generación, en este trabajo se analiza el efecto del método de introducción del cobre en la perovskita mediante la síntesis de dos catalizadores: i) $Ba_{0,7}Mn_{0,7}Cu_{0,3}O_3$ (B0,7MCu9) en el que el cobre se incorpora durante la síntesis sol-gel y ii) $Cu8/Ba_{0,7}MnO_3$ (Cu8/B0,7M; 8 % Cu) preparado por impregnación con cobre de la perovskita B0,7M.

Materiales y métodos

Las perovskitas B0,7M y B0,7MCu9 se sintetizaron mediante el método sol-gel en medio acuoso utilizando $Ba(NO_3)_2$, $Mn(NO_3)_2$*4 H_2O, $Cu(NO_3)_2$*3 H_2O, ácido cítrico, amoníaco y EDTA (sólo para B0,7M):En ell catalizador Cu8/B0,7M el cobre se incorporó al soporte $Ba_{0,7}MnO_3$ mediante impregnación por humedad incipiente. Los catalizadores se caracterizaron mediante: DRX, ICP-OES, RTP-H_2, XPS y DTP-O_2. La actividad catalítica para la oxidación de CO se determinó en condiciones de Reacción a Temperatura Programada (RTP), y empleando una atmósfera de reacción compuesta por 0,1 % CO, 1 % O_2.

Resultados y discusión

Los resultados de DRX mostraron que: i) la perovskita B0,7M presenta la estructura tipo perovskita hexagonal ($BaMnO_3$), ii) en la perovskita B0,7MCu9, la fase cristalina predominante es el politipo de la perovskita $BaMnO_3$ que se forma por distorsión de la perovskita hexagonal debido a la inserción del Cu en la red y iii) en Cu8/B0,7M, la estructura del soporte B0,7M no es modifica por el cobre. Por otra parte, como se observa en la Figura 1, los tres catalizadores son activos para la oxidación de CO y el catalizador más activo es la perovskita B0,7M, ya que la cantidad de vacantes de oxígeno superficiales (que son los principales sitios activos) disminuye en presencia de cobre, especialmente, cuando el cobre se introduce en la red de la perovskita.

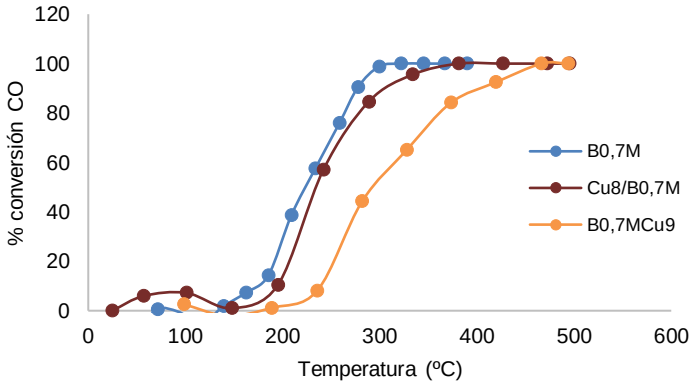


Figura 1. Conversión de CO en condiciones de RTP

Agradecimientos
Los autores agradecen la financión económica al Gobierno de España (MINCINN:Proyecto PID2019-105542RB-I00)), a la Unión Europea (Fondos FEDER) y a la Generatilat Valenciana (Proyecto Prometeo II 2018/076). A. Díaz Verde agradece a la Universidad de Alicante la ayuda para la realización del Trabajo Fin de Máster.

SECAT 2021
Nuevos Retos de la Catálisis en Química, Medio ambiente y Energía
VALENCIA
18-20 OCTUBRE 2021

P-075

INSIGHTS INTO THE ROLE OF THE CATALYTIC SYSTEM IN THE CASCADE REDUCTIVE AMINATION REACTION OF FURFURAL

Tema: T3. Catálisis medioambiental.

D. Rodríguez-Padrón,[1] D. Polidoro,[2] N. Lazaro,[1] R. Luque,[1] M. Selva[2]

[1] *Grupo FQM-383, Departamento de Química Orgánica, Universidad de Cordoba, Cordoba, Spain*
dailydggs@gmail.com
[2] *Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi, UniversitàCa' Foscari di Venezia, 30123 Venezia, Italy*

Through this work, the reductive amination reaction of furfural with acetonitrile has been explored employing various catalytic systems based on supported Rh, Ru, Pt and Pd nanoparticles. The synthesis of Rh and Ru nanoparticles supported on titania was accomplished following an environmentally friendly two step-protocol, based on the microwave assisted preparation of TiO_2 and its subsequent functionalization by an impregnation/chemical reduction method. Commercial Pd/C, Pt/C and Ru/C were additionally evaluated to get insights into the effect of the metal component into the reaction progress and the products selectivity. Interestingly, the metal component resulted to have a drastic influence into the selectivity of the reaction. In particular, catalytic materials based on rhodium supported on TiO_2, led to the selective formation of the reductive amination products, namely towards the secondary and tertiary amines, derived from the hydrogenated furfural ring. In turn, ruthenium-based materials drove the reaction progress towards the hydrogenation of the carbonyl functionality and did not favour the hydrogenation of the furan ring, similar to the behaviour observed for platinum system. Furthermore, palladium-based catalyst favoured the hydrogenation of the aldehyde group and, moreover, led to the hydrogenation of the furan ring. Products characterization was carried out by GC-MS and NMR spectroscopies. Outstanding conversion (>99%) and selectivity (76%) values towards the N-ethyl-N-((tetrahydrofuran-2-yl)methyl)ethanamine were reached for the TiO_2-Rh1% catalyst.

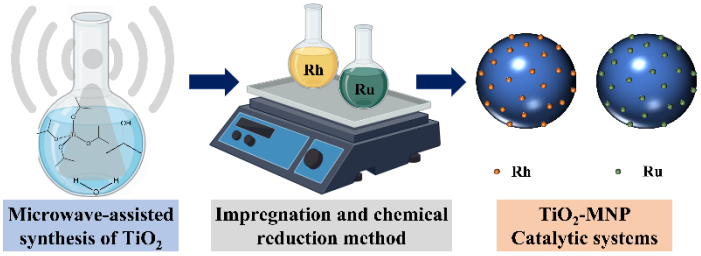
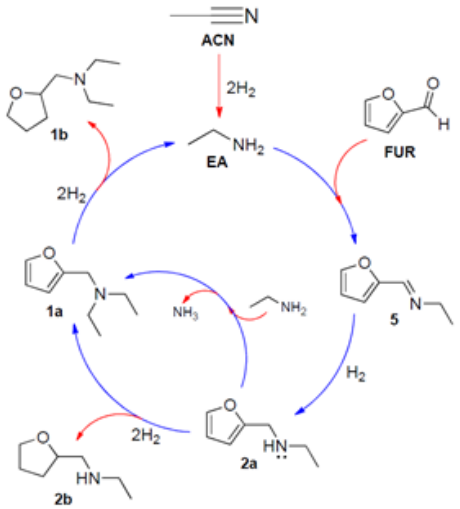


Figure 1. Schematic representation of the synthetic strategy employed for the preparation of TiO_2-MNP.

Figure 2. Proposed reaction mechanism for the catalytic reductive amination of furfural with acetonitrile, employing TiO_2-Rh1% catalytic system.



Acknowledgements
Rafael Luque gratefully acknowledges MINECO for funding under project CTQ2016-78289-P, co-financed with FEDER funds and the contract for Daily Rodríguez-Padrón associated to this project. The publication has been prepared with support from RUDN University program 5-100.

P-076

ELIMINACIÓN DE NITRATOS EN CORRIENTES ACUOSAS CON CATALIZADORES DE PD-CU SOPORTADOS EN GRAFITOS COMERCIALES.

Tema: T3. Catálisis medioambiental.

M. González, F. Cazaña, N. Latorre, E. Romeo, A. Monzón.
Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente. Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (INMA). CSIC-Universidad de Zaragoza. C/ Mariano Esquillor, s/n, Edificio I+D+i, Campus Rio Ebro, 50018 Zaragoza, España.
m.gonzalezmartín@unizar.es

La reducción catalítica selectiva de nitratos (RCSN) es una de las tecnologías más prometedoras para la eliminación de nitratos en corri4ente acuosas usando hidrógeno como agente reductor a temperatura ambiente. El producto deseado de la reacción es N_2, sin embargo, si se produce una sobrehidrogenación se obtiene NH_4^+ como subproducto indeseado. Los catalizadores bimetálicos, e.g. Pd-Cu, han sido ampliamente utilizados en esta reacción, sin embargo, el uso de soportes comerciales de carácter grafitico ha sido poco estudiado hasta la fecha. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos con catalizadores de Pd-Cu soportados en un grafito comercial de Asbury (Grafito Asbury 4124, asbury.com), de elevada superficie específica (357 m^2/g), modificado con distintos tratamientos químicos (co-impregnación con urea (U), ataque ácido con HNO_3) y diferentes tratamientos térmicos en atmósfera reductora u oxidante. Los distintos tratamientos realizados varían las propiedades superficiales y texturales de los catalizadores, afectando a la actividad y especialmente la selectividad y estabilidad del catalizador. Los resultados obtenidos se comparan con los de un catalizador convencional de $PdCu/Al_2O_3$.

Los catalizadores fueron preparados por impregnación a humedad incipiente del soporte, GA4124, con una disolución acuosa de las sales metálicas. El catalizador PdCu/GA4124-U-a con alta carga de urea fue preparado mezclando todos los componentes del catalizador en una única disolución. Por otra parte, los grafitos atacados con ácido fueron tratados previamente a la impregnación con las sales metálicas. Para ello se realizaron disoluciones del soporte en ácido nítrico 6M con una relación de peso 1:6 y se mantuvieron en agitación durante 1h, posteriormente se realizaron lavados con agua destilada y secado antes de la impregnación. El tratamiento térmico en atmósfera reductora (r) se llevó a cabo a 500 ºC durante 3 horas, con 300 mL/min de una mezcla H_2(50%)/N_2(50%). La calcinación en atmósfera oxidante (a) se llevó en una mufla a 500 ºC durante 3 horas. Los catalizadores se reducen a 250ºC durante 2 horas con un flujo de 100mL/min de H_2, previamente a la realización de los ensayos.

La RCSN se lleva a cabo en un matraz con 625 mL de una disolución con 100 ppm de nitratos y 1g/L de catalizador, previa etapa de inertización de la atmósfera en el reactor y reactivación del catalizador. Durante la reacción se utiliza H_2 como agente reductor y CO_2 como agente regulador del pH. Las muestras se toman mediante alícuotas a tiempos determinados y se analiza la concentración de NO_3^-, NO_2^- y NH_4^+, mediante espectrofotometría UV-Vis. En la Tabla 1 y en la Figura 1 se muestran los resultados de las propiedades texturales y de le selectividad a amonio mostrada por los catalizadores.

Tabla 1. Propiedades texturales de los catalizadores y soportes.

Catalizador	Área BET(m^2/ g)	Tamaño de poro (nm)	Volum poro (c
Grafito Asbury 4124	357	6	0.5
GA- HNO_3	344	5	0.4
PdCu/GA-r	294	7	0.4
PdCu/GA-a	122	13	0.3
PdCu/GA-U-a	102	15	0.3
PdCu/GA-0,25U-r	334	6	0.5
PdCu/GA-1U-r	323	6	0.4
PdCu/GA-1U-a	102	14	0.3
PdCu/GA-HNO_3-r	302	6	0.4
PdCu/GA-HNO_3-a	132	11	0.3

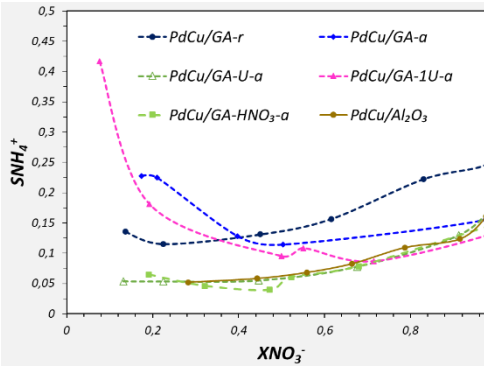


Figura 1. Selectividad a NH_4^+ vs. conversión de NO_3^- para distintos catalizadores.

Los resultados obtenidos muestran una elevada actividad de todos los catalizadores alcanzándose conversión cercana al 100% a los 50-60 minutos. Sin embargo, el catalizador PdCu/GA-1U-r, sufre una rápida desactivación. En la Tabla 1 se observa que los catalizadores calcinados en aire (a)

presentan una gasificación parcial del soporte disminuyendo el área superficial e incrementando el volumen de los poros. Este hecho, que no se observa en los catalizadores calcinados en atmosfera reductora (r), causa un aumento de la difusión interna de los aniones, reduciendo los puntos locales de elevado pH, que favorecen la formación de NH_4^+. Este hecho explica la elevada actividad y baja selectividad a amonio de todos los catalizadores calcinados en aire, presentando incluso mejores prestaciones que el catalizador de Pd-Cu/Al_2O_3.

P-077

COPOLYMERIZACIÓN DE CO2 Y ÓXIDO DE PROPILENO EN PRESENCIA DE MATERIALES METAL-INORGÁNICOS ESTRUCTURADOS "MIFS" BIDIMENSIONALES

Tema: T3. Catálisis medioambiental.

G. Penche*, M. P. González-Marcos, J. R. González-Velasco
Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), 48940-Leioa, Bizkaia, España.
*guillermo.penche@ehu.eus

Los complejos bimetálicos de cianuro (DMC) son polímeros inorgánicos de coordinación formados a por el ensamblaje de aniones de cianometalato ($[M(CN)_a]^{b-}$) a través de cationes metálicos (T^{c+}). Recientemente, el complejo DMC formado por Co^{2+} y $[Ni(CN)_4]^{2-}$ (Co-Ni DMC) se ha reportado como una alternativa viable para la copolimerización con apertura de anillo de epóxidos y CO_2, una ruta verde para la obtención de policarbonatos alifáticos biodegradables. La geometría plana cuadrada del anión ($[Ni(CN)_4]^{2-}$) confiere al compuesto Co-Ni DMC una estructura en capas 2-D (Figura 1.a). En términos de rendimiento catalítico, este compuesto presenta dos grandes ventajas: i) gran cantidad de CO_2 incorporado en la estructura del polímero y ii) una generación casi nula de carbonatos cíclicos como subproductos. Sin embargo, el rendimiento es pobre en lo que se refiere a actividad (TOF) y productividad (TON). Con objeto de mejorar las prestaciones de los complejos Co-Ni DMC en la copolimerización de CO_2 y epóxidos, la presente contribución se centra en el estudio de dos parámetros de síntesis: la relación inicial de los precursores de $CoCl_2$ y $K_2[Ni(CN)_4]$, y el empleo de agentes complejantes (ACs). Para ello, se sintetizaron una serie de catalizadores variando la relación $CoCl_2/K_2[Ni(CN)_4]$ así como un par de muestras empleando terc-butanol (TBA) y TBA más polipropilenglicol (PPG-400) como ACs. Las propiedades fisicoquímicas de los compuestos 2-D resultantes se analizaron mediante múltiples técnicas de caracterización: DRX, FRX, análisis elemental, TGA-MS, XPS, adsorción-desorción de N_2 a 77 K, TEM y NH_3-TPD. El comportamiento catalítico se testeó en la copolimerización de CO_2 y óxido de propileno (OP) a 90 ºC y 20 bares de presión de CO_2 durante un tiempo de 8 h.

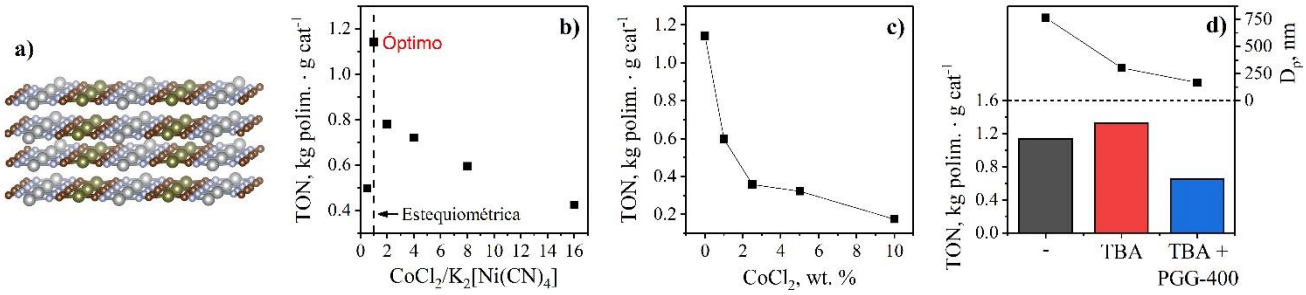


Figura 5 - a) Estructura en capas 2-D de los complejos Co-Ni DMC; **b)** Efecto de la relación $CoCl_2/K_2[Ni(CN)_4]$ sobre la productividad (TON) de los catalizadores Co-Ni DMC; **c)** Efecto inhibidor del $CoCl_2$ sobre la reacción de copolimerización; **d)** Efecto del empleo de ACs durante la síntesis sobre el diámetro de partícula (D_p) y la productividad de los catalizadores Co-Ni DMC.

El empleo de $CoCl_2$ en exceso durante la síntesis no produjo cambios notables en la estructura de los catalizadores Co-Ni DMC y, en cambio, sí que condujo a una notable disminución en la productividad de estos (Figura 1.b). Estos resultados chocan con lo observado para el comúnmente empleado complejo Zn-Co DMC, donde el empleo de $ZnCl_2$ en exceso provoca cambios en la estructura cristalina del compuesto, así como un incremento en la actividad catalítica. Mediante las técnicas de FRX, XRD, XPS y TEM, se pudo comprobar cómo el exceso de $CoCl_2$ quedó en forma de $CoCl_2$ libre en las muestras de catalizador. Adicionando diferentes cantidades de $CoCl_2$ como co-catalizador, se verificó el rol de éste como inhibidor en la reacción de copolimerización (Figura 1.c). El empleo de TBA y PPG-400 durante la síntesis se tradujo en una notable disminución del diámetro de partícula (D_p), lo cual evidencia el papel de los ACs como agentes protectores durante el crecimiento de los cristales. En el caso de la muestra sintetizada únicamente con TBA, la disminución del tamaño de partícula fructificó en un incremento en la relación superficie/volumen, lo que a su vez dio lugar a un aumento en la concentración de centros ácidos de Lewis superficiales, tal y como se pudo comprobar mediante NH_3-TPD. No fue así para la muestra con PPG-400, en la cual la disminución en el D_p no resultó en un incremento en la productividad (Figura 1.d), dado que el PPG-400 se coordinó fuertemente a los centros metálicos insaturados bloqueándolos.

Este estudio proporciona la caracterización más detallada publicada hasta la fecha para el complejo 2-D involucrado, y motiva a estudiar precursores de Co^{2+} alternativos al $CoCl_2$ y ACs adecuados para la obtención de complejos Co-Ni DMC altamente activos para la reacción de copolimerización con apertura de anillo de epóxidos y CO_2.

Agradecimientos
Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación por el proyecto (PID2019-105960RB-C21) y la ayuda predoctoral (PRE_2020_2_0190) y por el Gobierno Vasco (IT1297-19y).

SECAT 2021
Nuevos Retos de la Catálisis en Química, Medio ambiente y Energía
VALENCIA
18-20 OCTUBRE 2021

P-078

ASSESSMENT OF THE EFFECT OF OPERATIONAL FACTORS ON THE DEHYDRATION OF SORBITOL TO ISOSORBIDE OVER SULFONIC RESIN

Tema: T3. Catálisis medioambiental.

J. Blanco, L.F. Bautista, J. Moreno, J. Iglesias
Chemical & Environmental Engineering Group, Universidad Rey Juan Carlos, C/Tulipán s/n. 28933, Móstoles.
jorge.blanco@urjc.es

Isosorbide is a biomass-derived chiral diol produced through double dehydration of sorbitol, finding applications in many fields, including pharma and materials synthesis. The dehydration cascade from sorbitol to isosorbide requires the presence of strong acid catalysts, and usually a method to remove water from the reaction media to displace the equilibrium towards the formation of isosorbide. In this context, different reaction conditions have been tested, including the use of melted reaction phase and vacuum conditions, the use of water scavengers, or complex reaction media like ionic liquids. Nevertheless, the simplicity of this transformation would involve several advantages to leap this transformation to industrial scale. Thus, in this work, we present an exhaustive study about the effect of some operational variables (i.e., catalyst loading, reaction temperature and water content of the reaction media) on the rate of sorbitol dehydration and isosorbide yield using the commercial Amberlyst 70© resin, as a heterogeneous catalyst, in a simple organic-aqueous medium (1,4-dioxane – water).

Catalytic tests were performed in a 200 mL stainless steel autoclave fitted with a temperature controller and a mechanical stirrer, operating at 30 bar N_2. Sorbitol concentration of 90 mM was used in all the experiments, and the following ranges of operational variables were evaluated: catalyst loading: 50 – 450 mg, temperature: 150 – 170 ºC, water content: 0 – 5 wt% in dioxane. Samples were periodically withdrawn from the reaction media for analysis purposes. The analysis of the reaction samples was performed in an HPLC unit fitted with a Shodex NH2p-50-4e column. The influence of the operational variables was assessed using a factorial design of experiments methodology (DoE).

Figure 1 depicts the effect exerted by all the operational variables in the extension of the reaction shown as isosorbide and sorbitans yield. As for the catalyst loading (Figure 1a), maximum values allows reaching isosorbide yields close to 50 % after 6 hours. This positive influence, although less important, is also found for the reaction temperature (Figure 1b). In turn, the presence of water in the reaction medium (Figure 1c) evidenced a strong negative effect, even when low a concentration of water is used.

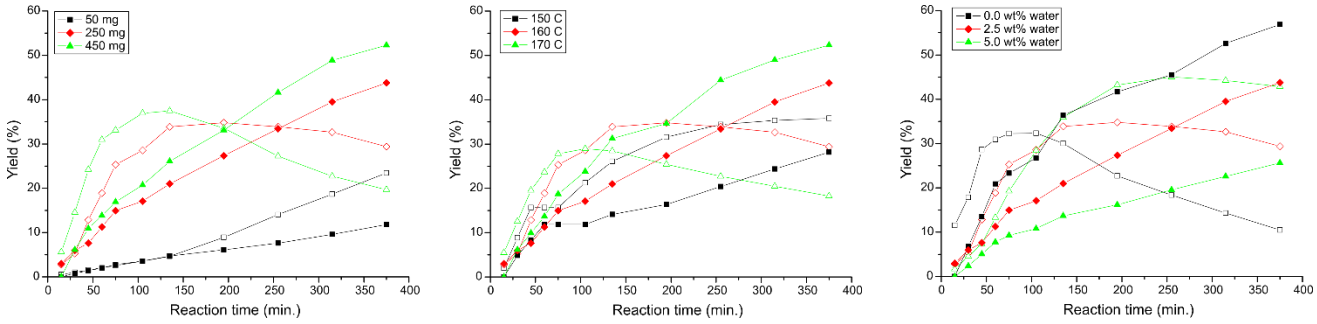


Figure 1- Filled symbols: isosorbide evolution; hollow symbols: sorbitans evolution. Influence of the evaluated variables on main products yield: (a) catalyst loading (T=160 ºC, 2.5 wt% of water); (b) reaction temperature (catalyst loading=250 mg, 2.5 wt% of water); (c) water content (catalyst loading=250 mg, T=160 ºC).

Results from these catalytic tests were used to correlate the operational variables with the product yields, thus allowing determining optimal conditions for the production of sorbitan (90 mM of sorbitol, catalyst loading= 450 mg, T= 150 ºC, 5 wt% of water) and isosorbide production (90 mM of sorbitol, catalyst loading= 450 mg, T= 170 ºC, 2.5 wt% of water), which can reach a 53% and 74% yield respectively. Furthermore, an LHHW kinetic model is being defined, accounting for a reaction scheme that will be proposed.

Acknowledgements – Financial support from the Spanish Ministry of Science, Innovation and Universities (project RTI2018-094918-B-42), and the Regional Government of Madrid (project BIOTRES-CM P2018/EMT-4344) is gratefully acknowledged. J. Blanco kindly acknowledges the Universidad Rey Juan Carlos for a pre-doctoral research contract (C1PREDOC2020-049).

P-079

PIRÓLISIS CATALÍTICA DE MADERA DE PINO SOBRE CARBONES ACTIVOS PREPARADOS MEDIANTE ACTIVACIÓN QUÍMICA DE PRECURSORES LIGNOCELULÓSICOS

Tema: T3. Catálisis medioambiental.

I.J. Martínez[1], P. Pizarro[1,2], J.A. Botas[1], D.P. Serrano[1,2], G. Gómez-Pozuelo[1], I. Moreno[1,2]
1 Grupo de Ingeniería Química y Ambiental, ESCET, Universidad Rey Juan Carlos. c/Tulipán s/n, 28933, Móstoles (Madrid)
2 Unidad de Procesos Termoquímicos, Instituto IMDEA Energía. Av. Ramón de la Sagra 3, 28935, Móstoles (Madrid)
ines.moreno@urjc.es

La pirólisis de biomasa lignocelulósica es considerada uno de los procesos más prometedores para la producción de compuestos químicos y biocombustibles. Sin embargo, el bio-oil obtenido por este procedimiento contiene una gran cantidad de compuestos oxigenados que le confiere propiedades poco aptas para su utilización como combustible en el sector del transporte. El empleo de catalizadores heterogéneos durante la etapa de pirólisis puede conducir a una mejora de las propiedades del bio-oil, incrementado la selectividad hacia compuestos de interés industrial o elevado valor añadido. Este proceso se denomina pirólisis catalítica. En este contexto, en el presente trabajo se estudia la valorización de un residuo forestal (madera de pino) mediante pirólisis catalítica empleando, como catalizadores, carbones obtenidos a partir de la activación química de la propia madera de pino o a partir del biochar resultante de la pirólisis de la misma. El empleo de este tipo de catalizadores, de carácter renovable y con bajo coste, permitiría aumentar aún más la sostenibilidad y la viabilidad económica del proceso de valorización de biomasa a través de la pirólisis.

La preparación de los carbones activos se lleva a cabo mediante la impregnación del material inicial (biomasa o char) con el agente activante empleando, para tal fin, KOH y la combinación H_2O_2-KOH ($[H_2O_2$ (30 % p/p) /precursor$]_{MASA}$= 20 y [KOH/precursor$]_{MASA}$=1:1). A continuación, el sólido impregnado se lava para eliminar en lo posible el potasio y se recupera mediante filtración. Posteriormente, la muestra se seca en estufa a 110 ºC durante 24 horas. Finalmente, se lleva a cabo la activación en una mufla tubular bajo un caudal de 100 ml/min de N_2 a una temperatura de 700 ºC durante 60 minutos.

Como se puede observar en la Tabla 1, los tratamientos de activación química de la biomasa forestal y el char pirolítico consiguen mejorar significativamente las propiedades texturales de los catalizadores respecto de los materiales de partida, alcanzando valores más elevados de S_{BET} cuando se emplea la combinación H_2O_2-KOH como agente activante. Además, esta mejora es más significativa cuando se utiliza madera de pino como precursor, lo que se puede atribuir a su menor contenido en cenizas en comparación con el biochar pirolítico. Los resultados de las reacciones de pirólisis (Fig. 1) mostraron que la incorporación del catalizador carbonoso provoca un menor rendimiento a bio-oil* y una mayor proporción de agua y gases incondensables debido a que se favorecen las reacciones de desoxigenación (descarbonilación, decarboxilación y deshidratación). De este modo, el empleo de estos carbones activos permitió una disminución del contenido en oxígeno del bio-oil del 40 % obtenido en la reacción térmica hasta valores cercanos al 25 %, demostrando la mejora de las propiedades del bio-oil. Los valores más bajos de oxígeno se obtuvieron con los materiales activados con KOH, a pesar de tener menores valores de S_{BET}. Este hecho se atribuye a la modificación oxidativa de la superficie del catalizador producida por el H_2O_2, la cual afecta negativamente a la actividad del mismo.

Tabla 1. Propiedades texturales de los catalizadores derivados de residuos y activados con KOH y H_2O_2.

Catalizador	S_{BET} (m^2/g)	V_{poro} (cm^3/g)
Char	3,48	0,0041
Biomasa	< 1	-
b-KOH	441	0,194
b- H_2O_2-KOH	639	0,274
c-KOH	224	0,102
c- H_2O_2-KOH	347	0,157

Nomenclatura: b-X: carbones obtenidos a partir de biomasa, c-X: carbones obtenidos a partir de char. X: agente activante.

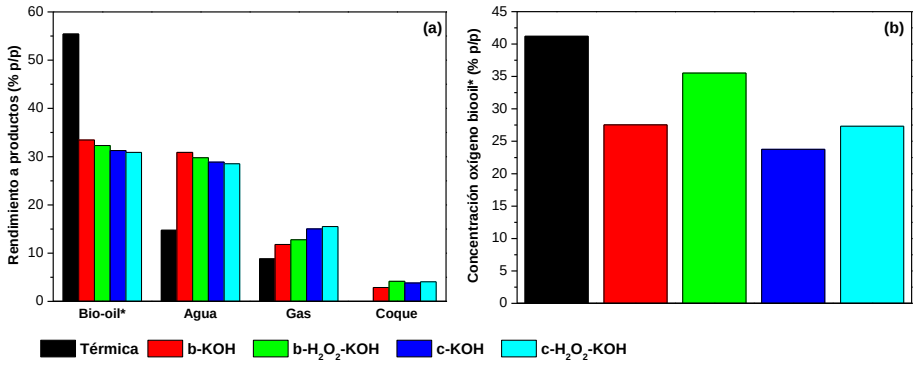


Figura 1. (a) Rendimiento a productos (%p/p) y (b) concentración de oxígeno en bio-oil* (%p/p y base seca) obtenidos en reacciones de pirólisis de madera de pino con catalizadores derivados de residuos activados con KOH y H_2O_2.

Agradecimientos
Los autores agradecen el apoyo financiero brindado por la Comunidad de Madrid a través del proyecto "Producción de compuestos fenólicos de alto valor añadido mediante pirólisis catalítica de residuos lignocelulósicos, URJC-M2179".

P-080

OBTENCIÓN DE POLIÉSTERES DERIVADOS DE GLICEROL UTILIZANDO CATALIZADORES ÁCIDOS

Tema: T4. Transformación de hidrocarburos: petroleoquímica, biomasa y gas natural..

J. Ojeda Roldán, S. Molina-Ramírez, M. Cortés-Reyes, C. Herrera, M.A. Larrubia, L.J. Alemany
Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias. Universidad de Málaga
concepcionhd@uma.es

El auge de la industria que envuelve a los biocombustibles, y en especial al biodiesel, ha incrementado la producción de glicerol, y con este, un nuevo paradigma para su utilización y revalorización económica. Dentro de las aplicaciones, puede utilizarse como materia prima de otros productos valiosos, siendo una de las rutas de reacción la conversión a poliésteres mediante reacciones de esterificación y policondensación. Se ha estudiado el proceso de obtención de poliésteres ramificados utilizando glicerol y distintos diácidos, analizándose la influencia de distintos parámetros como la longitud de la cadena del diácido y la forma de esta, empleando ácido metanosulfónico (MSA) como catalizador homogéneo y, comparativamente, un catalizador heterogéneo funcionalizado ácido.

Preparación y caracterización de catalizadores ácidos funcionalizados

Se ha desarrollado un protocolo de síntesis de catalizadores ácido heterogéneos, consistente en tres etapas y utilizándose extruidos de alúmina (γ-Al_2O_3 1/8" bimodal) como soporte catalítico. Inicialmente, se deposita una capa carbonosa sobre el soporte, utilizándose sucesivas etapas de impregnación y secado utilizando alcohol polivinílico (PVA) y polivinilpirrolidona (PVP), tras esta etapa tiene lugar una segunda que consiste en una activación química mediante tratamiento con ácido nítrico y, posteriormente, se procede a la etapa de funcionalización ácida mediante la incorporación de un 20% en peso de ácido metanosulfónico. Después de cada una de las etapas se procede al secado y, finalmente, se calcina a 300ºC en atmósfera inerte. Tras una caracterización convencional se ha podido comprobar que se obtienen sistemas con moderado desarrollo superficial (A_{BET} ≈200 m^2/g), aún tras las sucesivas impregnaciones con PVP, resta un porcentaje de alúmina sin recubrir y el azufre incorporado lo hace en forma de grupos sulfatos y sulfónico, siendo estos últimos mayoritarios.

Actividad catalítica

Los test catalíticos se han realizado en un reactor tipo *Batch* donde se ha monitorizado la producción de agua y calculado la conversión del glicerol, empleando relaciones molares contantes 1:1 glicerol:diácido, a una temperatura de 150ºC y con 100g de mezcla de reacción. Se han utilizado diferentes diácido: succínico ($C_4H_6O_4$), tartárico ($C_4H_6O_6$), adípico ($C_6H_{10}O_4$), ftálico ($C_8H_6O_4$) y subérico ($C_8H_{11}O_4$). Tras la realización de los experimentos, el producto ha sido lavado y purificado y analizado mediante FT-IR, viscosimetría y análisis elemental, identificándose el grupo funcional éster.

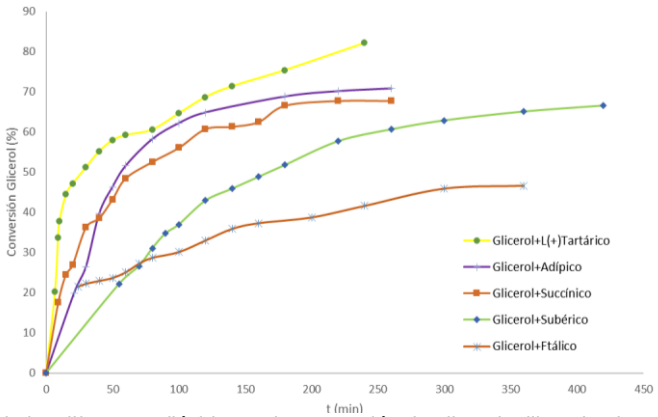


Figura 1-Influencia de los diferentes diácidos en la conversión de glicerol utilizando el catalizador heterogéneo

Tanto la conversión registrada como el análisis de los productos muestran la fuerte dependencia que tienen estos poliésteres con las propiedades y estructuras de los diácidos, obteniéndose valores de conversiones máximos en torno al 80%, como puede observarse en la Figura 1, y elevado grado de ramificación cuando se utilizan los ácidos adípico o ftálico; llegando este último a valores de

viscosidad en el producto de 500 cSt, e incluso a la formación de productos sólidos como es el caso del ácido tartárico.

Agradecimientos
SMR y MCR agradecen a la Universidad de Málaga por las becas predoctoral y posdoctoral obtenidas.

P-081

REFORMADO EN FASE ACUOSA DE COMPUESTOS HIDROSOLUBLES PRESENTES EN BIOACEITES DE PIRÓLISIS

Tema: T4. Transformación de hidrocarburos: petroleoquímica, biomasa y gas natural..

J. Justicia, A. Souza, J.A. Baeza, L. Calvo, F. Heras, M.A. Gilarranz
Departamento de Ingeniería Química. Universidad Autónoma de Madrid. Avda. Fco. Tomás y Valiente, 7. 28049 Madrid
jessica.justicia@uam.es

La fracción acuosa presente en los bio-aceites de pirólisis de biomasas ofrece gran dificultad para su potencial recuperación, debido, en primer lugar, a su elevado contenido en agua (80-90 %) y, además, por su composición, muy variable, en diversos compuestos solubles en agua. En este trabajo se exploran las posibilidades de valorización de esta fracción residual mediante reformado en fase acuosa (*aqueous-phase reforming*, APR), produciendo un gas rico en H_2 y/o alcanos ligeros a la vez que se persigue la depuración de la corriente.

Se han utilizado levoglucosano (LV), hidroxiacetona (HA), furfural (FF) y ácido acético (AA) como compuestos modelo de la fracción acuosa, en la cual están habitualmente presentes. Se estudió el APR de cada uno de ellos, en un reactor discontinuo y utilizando un catalizador con un 3%w de Pt soportado en carbón ENSACO250. Como variables se seleccionaron la temperatura y la concentración de sustrato, determinándose su influencia sobre la conversión del sustrato (en términos de carbono orgánico total, TOC), el rendimiento a productos gaseosos y la selectividad del proceso hacia hidrógeno y alcanos, a tiempos de operación de 1 a 4 h.

Ensayos preliminares permitieron determinar que la temperatura óptima de operación es de 220ºC, mientras que la actividad catalítica disminuye drásticamente cuando la concentración de sustrato supera el 1%w. Como se muestra en la Figura 1, en esas condiciones, y operando durante 4h, se obtuvieron valores de conversión de TOC de 80-90 % para LV, HA y FF mientras que para el AA no superó el 70%. Por el contrario, con los tres primeros se alcanzaron valores de conversión de sustrato a gases de 25-40 %, frente a 68% proporcionado por el AA. Los mejores resultados de producción de H_2 se obtuvieron con la HA (52 mmol/gTOC), seguido del LV (aprox., 15 mmol/gTOC). Por el contrario, con FF y AA no se obtuvieron producciones significativas de H_2, pero sí de propano con FF y de metano con AA (6,2 y 30,9 mmol/gTOC, respectivamente). En ningún caso se detectó CO en el gas producido, demostrando máxima extensión de la reacción de WGS, lo cual es beneficioso para un potencial aprovechamiento del gas producido.

Tabla 1. Producción de gases de los compuestos modelo a 4h de reacción (mmol/gTOC)

	H_2	CO_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8
LV	14,55	23,55	1,02	1,54	0,87
FF	1,18	19,73	0,05	0,43	6,15
HA	52,4	27,47	17,82	1,12	0,06
AA	1,18	25,24	30,9	0,22	0,27

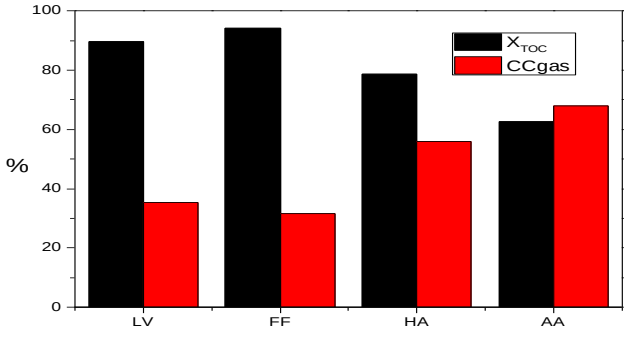


Figura 1. Conversión de TOC y conversión de carbono a gases de los compuestos modelo a 4h de reacción.

Los valores de conversión de sustrato y de carbono a gases son similares e incluso superiores a los obtenidos por otros autores usando sustratos considerados, a priori, más favorables al APR (azúcares, polioles, etc.), Por lo tanto, puede concluirse que la fracción acuosa de bio-aceites de pirólisis es susceptible de ser tratada con éxito mediante APR, generando una corriente gaseosa que, por recuperación del hidrógeno que contiene o mediante valorización energética, permitiría compensar los costes del proceso.

Agradecimientos
A la Comunidad de Madrid, por el soporte recibido a través de la red de investigación BIO3 de la CM. A la compañía IMERYS S.A. por los materiales carbonosos facilitados.

P-082

PT-FE_2O_3 BASED CATALYSTS FOR ANISOLE HYDRODEOXYGENATION

Tema: T4. Transformación de hidrocarburos: petroleoquímica, biomasa y gas natural.

I. Barroso-Martín[1], A. Infantes-Molina[1], 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 s/n, 29071 Málaga, Spain
isabel.barroso@uma.es

The depletion of fossil fuels along with massive emissions of greenhouse gases (GHG) emissions are serious issues facing society nowadays. Considering that almost a quarter of fossil fuel consumption is associated with the transport sector, the scientific community has focused a great deal of its research to the quest of alternative environmentally friendly technologies and products with minimum GHG emissions derived from renewable energy sources. In this context, lignocellulosic biomass has demonstrated a great potential, since from its fast pyrolysis a bio-oil with interesting properties can be obtained to be used as liquid fuel for internal combustion engines. However, this bio-oil contains a considerable percentage of water and oxygenated compounds that impoverishes its quality making it unstable, acid, corrosive and with low calorific value. Thus, hydrotreating technologies like hydrodeoxygenation reaction are essential to upgrade bio-oil by means of removing oxygen from oxygenated compounds.

The hydrodeoxygenation reaction usually takes places at high temperature and moderate hydrogen pressure, in the presence of a bifunctional catalyst that, on the one hand, promotes the oxygen removal with acid sites and, on the other hand, activates the hydrogen molecule in metallic hydrogenating sites. Regarding the latter function, noble metals like Pt, Ru or Pd have demonstrated outstanding hydrogenation capability even with low metal loading. To maximise metal dispersion, these noble metals are supported on mesoporous solids that in turn provide the moderate acidity necessary to remove oxygen heteroatom.

In this work, supported Pt on Fe_2O_3-containing SBA-15 were tested in the HDO reaction of anisole at 275 ºC and 30 bar in a fixed-bed reactor in continuous down flow. Pt was added in 1 wt. % as the hydrogenating metal and different Fe_2O_3 loadings (5 wt. %, 15 wt. % and 30 wt. %) as the oxyphilic and acid counterpart.

The catalytic tests in Figure 1 showed that the catalysts activity followed the trend: Pt-15Fe_2O_3/SBA > Pt-30Fe_2O_3/SBA > 30Fe_2O_3/SBA > Pt/SBA > Fe_2O_3/SBA > 15Fe_2O_3/SBA, which suggests a synergistic effect between Pt and Fe_2O_3.

The catalyst showing the best HDO conversion, Pt-15Fe_2O_3/SBA, was also in-situ reduced before reaction in order to study the influence of hydrogen pre-treatment, resulting in an improvement in total conversion of 80%. Moreover, reaction products were exclusively deoxygenated ones, with cyclohexane and benzene selectivity of 60% and 10%, respectively.

In order to study pressure influence, HDO reaction of anisole was performed at 275 ºC at 15 bar and 30 bar, with HDO conversions of 29% and 49%, respectively.

Likewise, temperature contribution was also studied carrying out HDO reaction of anisole at 30 bar at 275 ºC and 300 ºC, showing the latter an increase of 16% in HDO conversion and 13% and 25%

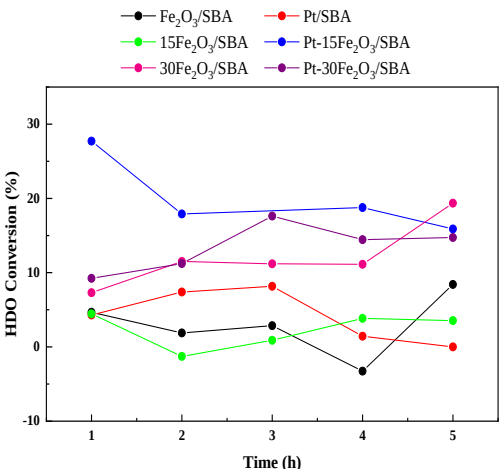


Figure 6: ***HDO conversion for Pt-Fe2O3 supported catalysts***

increase in cyclohexane and benzene selectivities, respectively.

To fully understand the catalytic behaviour, the catalysts were characterized by nitrogen adsorption-desorption isotherms (N_2 ads-des, S_{BET}), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), transmission electron microscopy (TEM), X-ray powder diffraction (XRPD), thermoprogrammed hydrogen reduction (TPR-H_2) and elemental analysis (CNH).

Acknowledgements
Thanks to project RTI2018-099668B-C22 (Ministry of Science, Innovation and Universities, Spain and FEDER Funds) and SCAI facilities at University of Málaga. I.B-M thanks University of Málaga for pre-doctoral funding.

P-083

OBTENCIÓN DE ÁCIDO FUROICO MEDIANTE OXIDACIÓN CATALÍTICA DE FURFURAL

Tema: T4. Transformación de hidrocarburos: petroleoquímica, biomasa y gas natural.

P. Rapado[1], L. Faba[1], S. Ordóñez[1]
1 Grupo de Catálisis, Reactores y Control, Dpto. de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente. Universidad de Oviedo. Avenida Julián Clavería s/n, 33006 Oviedo, España.
paularapado@gmail.es

Introducción

El ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA) es una de las moléculas plataforma de origen renovable más importantes gracias a sus interesantes propiedades como sustituto del ácido tereftálico en la síntesis de polímeros plásticos. Una de las rutas de síntesis potencialmente más sostenible de este compuesto involucraría un proceso en dos etapas a partir del furfural (FFL), compuesto ampliamente producido en la hidrólisis de biomasa lignocelulósica. En una primera etapa de oxidación se obtendría ácido furoico (FA) que mediante una carboxilación con CO_2 se transforma en el producto de interés. Desde el punto de vista ambiental, este proceso supone un doble beneficio, partiendo de materia prima renovable (biomasa) y postulándose como una prometedora alternativa para la valorización química del principal gas de efecto invernadero.
Esta nueva alternativa requiere, por tanto, el estudio detallado de dos etapas de reacción. A pesar de que existe bibliografía referida a la oxidación del furfural, ésta se planteaba con el objetivo, principalmente, de obtener ácido maleico, fumárico, etc., siendo necesario reevaluar las condiciones de reacción y los catalizadores más apropiados para reorientar el proceso.

En este contexto, este trabajo estudia la oxidación catalítica de furfural analizando la actividad y selectividad de diferentes catalizadores bifuncionales de metales nobles (Au, Pd, Ru y Rh) soportados sobre TiO_2, CeO_2, MgAl y MgZr. Además de analizar la influencia de la temperatura de reacción, se compara la acción de dos agentes oxidantes: H_2O_2 y O_2.

Materiales y métodos

La oxidación catalítica de furfural se lleva a cabo en un reactor discontinuo (Autoclave Engineers EZE seal) con control de temperatura y regulador de presión. El reactor se alimenta con 250 mL de una disolución acuosa 0.5 M de furfural. El aire se purga con N_2, llevándose a cabo la reacción a una presión de 10 bar. Al alcanzar temperatura deseada se añaden 0.5 g de catalizador (50-80 µm). Se analizan dos tipos de oxidantes: H_2O_2, en una ratio H_2O_2/FFL = 3 y O_2, con una presión de 20 bares. El avance de reacción se analiza mediante HPLC (1200 Series, Agilent) equipado con un detector IR.

Resultados

Empleando H_2O_2 como agente oxidante, la selectividad máxima hacia ácido furoico (22%) se obtiene a 50 ºC en presencia de Au-TiO_2 (1% de carga metálica) tras 2.5 h de reacción, con una conversión de FFL del 36%. Esto implica una mejora del 300% frente a la selectividad obtenida con TiO_2. A 80 ºC, se observa una disminución del 50% de la selectividad hacia el producto de interés debido al desarrollo de reacciones radicalarias que dan a lugar a otros compuestos como el ácido málico, por lo que se considera 50 ºC como la temperatura optima de trabajo. En el caso del CeO_2 y MgAl, la impregnación con nanopartículas de oro incrementa la selectividad final obtenida a 50 ºC hacia FA en un 67% y 85% respectivamente, aunque en menor medida que para el TiO_2, mientras que para el MgZr supone una disminución del 9% **(figura 1)**. Los ensayos llevados a cabo con Pd, Ru y Rh soportados en los mismos materiales no demuestran que estos metales favorezcan la formación de FA por lo que se descartan para los siguientes estudios.

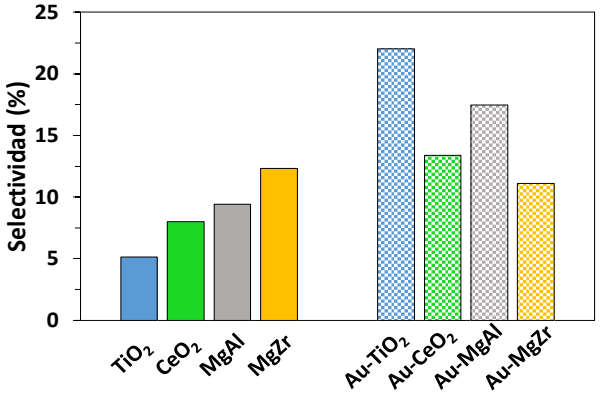


Figura 1 - Máxima selectividad obtenida hacia FA empleando TiO_2, CeO_2, MgAl, MgZr y sus derivados con un 1% de Au a 50 ºC con H_2O_2 como agente oxidante.

Tras la selección del catalizador, se han realizado ensayos con O_2 y Au-TiO_2 a diferentes temperaturas (50-120 ºC), con el fin de aumentar la selectividad del proceso, evitando reacciones promovidas por el H_2O_2. A 50 ºC, la conversión de furfural es del 3% y no se consiguen obtener cantidades significativas de FA. En torno a 100 ºC, la conversión es 4 veces mayor y se consigue una selectividad del 56% tras 5 h de reacción lo que supone un aumento del 150% respecto a la máxima obtenida a 50 ºC con H_2O_2. Estas condiciones se consideran las óptimas dentro de las estudiadas. A partir de 120 ºC, la conversión aumenta hasta un 37% pero la selectividad no se

incrementa y predomina la reacción de polimerización de furfural, disminuyendo el balance al carbono de un 92% a un 72%.

P-084

HIDRODESOXIGENACIÓN DE GLICEROL CON H_2 GENERADO *IN-SITU*: OPTIMIZACIÓN DEL CONTENIDO DE MO EN CATALIZADORES DE NI

Tema: T4. Transformación de hidrocarburos: petroleoquímica, biomasa y gas natural.

D. Gallego-García[1], I. Sinisgalli[1], J.L. Ayastuy[1], U. Iriarte-Velasco[2], M.A. Gutiérrez-Ortíz[1]
1 Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, UPV/EHU, Sarriena S/N 48940 Leioa, España.
2 Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Farmacia, UPV/EHU, Paseo de la Universidad, 7 01006 Vitoria-Gasteiz, España.
daniel.gallego@ehu.eus

Actualmente, la mayoría de los combustibles y productos químicos se producen a partir de materias primas fósiles con el consiguiente problema medioambiental. El uso de la biomasa es una de las alternativas potenciales para un desarrollo sostenible. El glicerol, abundante subproducto del biodiesel, es considerado una de las moléculas plataforma derivadas de la biomasa que puede ser transformada en productos de alto valor añadido. La hidrodesoxigenación (HDO) con hidrógeno producido in-situ es una de las alternativas más prometedoras para producir compuestos líquidos valiosos.

En el presente trabajo se han sintetizado por sol-gel catalizadores de Ni derivados de espinela, aluminato de níquel, dopados con Mo. Los sólidos calcinados a 850 ºC durante 4 h y reducidos a 700 ºC durante 1 h, han sido caracterizados mediante diversas técnicas. Se ha estudiado el efecto del contenido de Mo en el comportamiento catalítico en la reacción de HDO del glicerol. Algunas de las propiedades físico-químicas de los catalizadores se recogen la Tabla 1.

La reacción de HDO se ha llevado a cabo en un reactor de lecho fijo a 235 ºC y 45 bar (catalizador reducido *in-situ* a 700 ºC durante 1 h) alimentando una disolución al 10% en peso de glicerol en agua y con una velocidad espacial de 12 h^{-1}. Los gases generados durante la reacción se han analizado en continuo mediante GC y las muestras líquidas recogidas a distintos tiempos de reacción han sido analizadas mediante GC-FID, HPLC y TOC.

Tabla 1. Propiedades generales de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	d_{Ni}^0 (nm)	S_{BET} (m^2/g)	Acidez (μmol NH_3/m^2)	Consumo H_2 (mmol H_2/g_{cat})	Ni^0 accesible (mmol Ni^0/g_{cat})
$NiAl_2O_4$	13,5	43,3	3,19	3,79	0,035
1%Mo-$NiAl_2O_4$	11,1	34,5	2,98	5,99	0,051
5%Mo-$NiAl_2O_4$	14,2	41,7	3,62	7,05	0,013
10%Mo-$NiAl_2O_4$	11,8	36,1	2,91	6,72	0,010

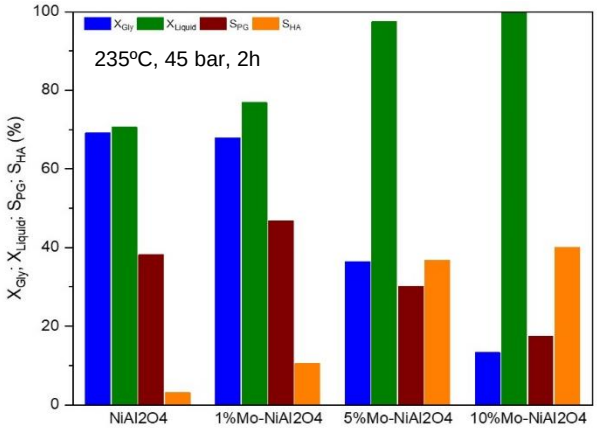


Figura 1. Conversión de glicerol, conversión a productos líquidos y selectividad de propilenglicol e hidroxiacetona.

En general, al dopar con Mo disminuye la superficie específica, así como el tamaño de partícula del níquel y la acidez, excepto en el catalizador con 5% de Mo. El consumo de H_2 en el TPR aumenta con el dopaje. La cantidad de Ni metálico accesible es máxima al dopar con 1% de Mo y disminuye a medida que se aumenta el porcentaje de Mo.

En la Figura 1 se observa que el catalizador 1%Mo-$NiAl_2O_4$ ofrece una conversión similar al catalizador sin dopar (X_{Gly}≈70%), y disminuye para mayores cargas de Mo. Sin embargo, el dopaje con Mo aumenta la producción de líquidos. El producto líquido mayoritario para todos los catalizadores es el 1,2-propilenglicol (PG), producto de la

hidrogenación de la hidroxiacetona (HA). La selectividad a PG se maximiza para el 1% de Mo, por su mayor disponibilidad de centros metálicos.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por Mineco (PID2019-106692EB-I00). Loa autores agradecen a SGIker de la UPV/EHU por el soporte técnico.

P-085

ESTUDIO PROSPECTIVO DE UN CATALIZADOR DE NI/ALÚMINA DERIVADO DE $NIAL_2O_4$ PARA EL REFORMADO SECO DE METANO

Tema: T4. Transformación de hidrocarburos: petroleoquímica, biomasa y gas natural.

A. Choya[1], B. de Rivas[1], J. I. Gutiérrez-Ortiz[1], R. López-Fonseca[1]
[1] Tecnologías Químicas para la Sostenibilidad Ambiental (TQSA), Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco UPV/EHU, 48940 Leioa, Bizkaia
e-mail del autor principal: andoni.choya@ehu.eus

El reformado seco de metano es una reacción de alto interés medioambiental, ya que utiliza CO_2 y metano, ambos gases de efecto invernadero, para producir un gas de síntesis que puede ser útil para numerosas aplicaciones industriales y energéticas. Así, este gas de síntesis puede utilizarse como materia prima en el proceso de Fischer-Tropsch, para la síntesis de compuestos orgánicos oxigenados como el ácido acético, o mejorarse mediante la reacción de desplazamiento de gas de agua (*water gas shift*) para obtener una corriente rica en hidrógeno. La reacción de reformado seco es notablemente más endotérmica que otras como el reformado con vapor, por lo que requiere de temperaturas altas (hasta los 1050 °C) para obtener niveles de conversión significativos. Sin embargo, la utilización de un catalizador apropiado puede reducir el nivel térmico necesario hasta el rango de los 700-850 °C. En este sentido, los catalizadores de Ni altamente disperso con tamaño de cristal pequeño ya han presentado una alta actividad en los procesos de reformado con vapor y de oxidación parcial, con una buena resistencia a la sinterización de las partículas metálicas, lo que también contribuye a reducir el efecto de la desactivación por coque. Una estrategia innovadora para producir estos catalizadores consiste en la introducción del Ni en la estructura de un precursor cristalino, como por ejemplo la espinela $NiAl_2O_4$, la cual se reduce a alta temperatura para obtener el catalizador final (Ni/γ-Al_2O_3). En este trabajo, se ha estudiado este enfoque mediante la preparación de un precursor de $NiAl_2O_4$ mediante co-precipitación, que posteriormente se ha utilizado, previamente reducido, como catalizador en la reacción de reformado de metano con CO_2

El precursor de $NiAl_2O_4$ fue preparado mediante co-precipitación de $Ni(NO_3)_2$ y $Al(NO_3)_3$ utilizando Na_2CO_3 1,2 M como precipitante. El sólido obtenido se secó y calcinó a 850 °C durante 4 horas y posteriormente fue tratado con una corriente de 5%H_2/N_2 a 850 °C durante 2 horas para producir el catalizador final. El comportamiento catalítico se estudió en un reactor tubular de lecho fijo con una corriente de 10%CH_4/10%CO_2/80%N_2 durante 24 horas a determinadas temperaturas constantes (180 L g_{cat}^{-1} h^{-1}). La caracterización, tanto del catalizador como del precursor catalítico, se llevó a cabo mediante fisisorción de N_2, difracción de rayos X (XRD) y reducción a temperatura programada con hidrógeno (H_2-TPR).

El precursor de $NiAl_2O_4$ presentó una superficie específica alta (78 m^2 g^{-1}), con un tamaño de cristal relativamente pequeño (10 nm). Su difractograma de rayos X solo mostró señales de la presencia de la espinela $NiAl_2O_4$, con una débil señal adicional atribuible a la presencia de NiO segregado. No obstante, la presencia de esta especie fue limitada, ya que el consumo total de H_2 del precursor fue de 5.87 mmol g^{-1}, cuando el consumo del $NiAl_2O_4$ puro es de 5.66 mmol g^{-1}.

Tabla 1. Resultados de reacción a diferentes temperaturas tras 24 horas.

T, °C	X_{CH_4}, %	X_{CO_2}, %	Y_{H_2}	Y_{CO}	H_2/CO	Generación coque, g_C g_{cat}^{-1}
850	91	97	0,93	0,93	1,09	0,45
800	85	93	0,62	0,60	1,07	1,22
750*	77	87	0,42	0,36	1,09	1,47

*Tras 10 horas de reacción.

Tras la reducción del precursor catalítico se obtuvo un catalizador de Ni/γ-Al_2O_3, de acuerdo a las fases detectadas mediante XRD. Este catalizador presentó una superficie específica de 57 m^2 g^{-1}, con un tamaño de cristalito de Ni de 15 nm. El catalizador fue probado en la reacción de reformado seco a tres temperaturas diferentes, concretamente 750, 800 y 850 °C. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 1. El catalizador presentó un buen comportamiento, con conversiones relativamente altas y ratios de H_2/CO cercanos a la unidad, de acuerdo con la estequiometría de la reacción de reformado. También se observaron rendimientos a H_2 y CO apreciables (0,98 para ambas especies) y cercanos a aquellos dictados por el equilibrio termodinámico. A 800-850 °C el catalizador fue estable durante el periodo completo de 24 horas, con una formación de coque limitada. Sin embargo, cuando la reacción se llevó a cabo a 750 °C, esta solo pudo mantenerse durante 10 horas, debido a una extensiva coquización del catalizador que ocurrió probablemente por tener lugar a esta temperatura la descomposición del CH_4 y la reacción de Boudouard.

Agradecimientos
Los autores desean agradecer el apoyo financiero prestado por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (PID2019-107105RB-I00 AEI/FEDER, UE)

P-086

PRESSURIZED CATALYTIC PYROLYSIS OF LIGNOCELLULOSE AS A WAY TO OBTAIN HIGHLY ENRICHED AROMATIC BIO-OILS

Tema: T4. Transformación de hidrocarburos: petroleoquímica, biomasa y gas natural.

F. Artillo[1], J.M. Moreno[1], D.P. Serrano[1,2], P. Pizarro[1,2]
1 Thermochemical Processes Unit, IMDEA Energy Institute, Spain
2 Chemical and Environmental Engineering Group, Rey Juan Carlos University, Spain
e-mail: ***francisco.artillo@imdea.org***

Catalytic pyrolysis of biomass is a promising route for the valorisation of lignocellulosic wastes and the production of biofuels. The presence of catalysts allows to increase the quality of the bio-oil compared to the non-catalytic process, via deoxygenation, cracking and other reactions on the primary pyrolysis vapors that stabilize and narrow its molecular composition. In particular, ZSM-5 zeolite exhibits good performance as deoxygenating and aromatics promoter. However, more efforts are needed to boost the yield and selectivity to valuable aromatics since this would minimize subsequent upgrading treatments. In this context, and considering that the influence of pressure on catalytic pyrolysis has been little studied, the main goal of this work was to assess the effect of pressure during ex-situ catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass over ZSM-5 (nanozeolite with molar Si/Al = 42) in terms of bio-oil yield and composition.

Experiments were performed feeding 5 g of oak wood into a downdraft fixed bed stainless steel reactor with two independently heated zones: 500 ºC, for the upper thermal zone and 450 ºC for the lower catalytic zone. Reactions proceeded at 1 or 10 bar, flowing 200 ml/min of N_2 and with a catalyst/biomass weight ratio of 0.25. Non-catalytic reactions were carried out for comparison purposes. All the fractions obtained (char, permanent gases and bio-oil) were characterized by different techniques (Karl-Fischer titration, CHNS/O analysis, GC/MS, µ-GC, thermogravimetry, etc.).

Table 1 shows the yields of the different fractions for the experiments carried out. For the non-catalytic runs, it can be observed that the production of permanent gases increases when the reaction is carried out at 10 bar, denoting that higher pressure promotes a more intensive cracking of the biopolymers. The yield of char is also increased due to a promotion of polymerization reactions between the primary pyrolysis vapours. Accordingly, bio-oil yield decreases (from 43.6 wt% to 32.5 wt%) while water production is little affected. Introducing the ZSM-5 catalyst leads to the appearance of coke and larger yields of gases and water, at the expense of bio-oil, because of its well-known capacity to promote deoxygenation, dehydration, cracking and polymerization reactions, among others. However, increasing the pressure to 10 bars seems not to induce drastic changes on the products distribution.

Figure 1 shows the bio-oil molecular composition determined by GC/MS in terms of relative area. The proportion of sugars in the oil decreases strongly with increasing pressure in non-catalytic reactions, being converted mainly to carboxylic acids, whose production is clearly enhanced. Other families of compounds, including ketones, esters, ethers, furans and oxygenated aromatics, are detected in significant proportions denoting a heterogeneous composition. Regarding the catalytic tests, the bio-oil composition is sharply narrowed, having mainly oxygenated and non-oxygenated aromatic compounds; the latter become the major family due to the capacity of ZSM-5 to catalyse Diels-Alder and dehydration reactions. Moreover, the selectivity to aromatic hydrocarbons is even larger at 10 bar, which is attributed to a higher interaction between the pyrolysis vapours and ZSM-5 active sites. Therefore, pyrolysis pressure is a prominent parameter to consider in order to maximize the valorisation of lignocellulosic wastes into biofuels and high-value chemicals.

Tabla 1.
Mass yield of every fraction for pyrolysis tests.

Yield (wt%)	1 bar	10 bar	1 bar ZSM-5	10 bar ZSM-5
Char	25.50	31.50	25.70	29.74
Coke	0.00	0.00	2.74	1.85
Gases	13.83	19.03	27.85	27.44
Bio-oil	43.67	32.55	18.15	17.53
Water	17.00	16.91	25.55	23.43

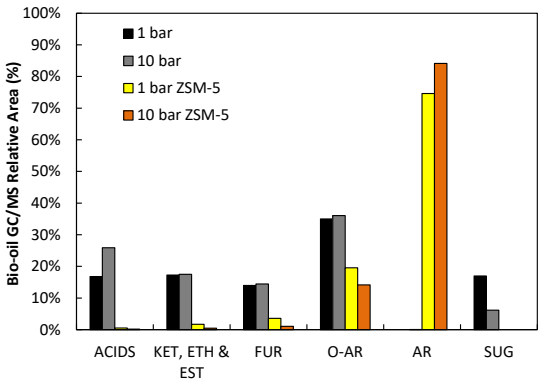


Figure 1. GC/MS area distribution of bio-oil composition

Acknowledgements: The authors thank the funding from the AEI through the program with Ref. RTI2018-097227-B-I00 (REDEFINERY Project).

SECAT 2021 Nuevos Retos de la Catálisis en Química, Medio ambiente y Energía
VALENCIA
18-20 OCTUBRE 2021

P-087

CATALIZADORES DE NI SOPORTADOS SOBRE NANOFIBRAS DE CARBONO PARA LA CONVERSIÓN ONE-POT DE CELULOSA: UN ANÁLISIS CUANTITATIVO DE LAS VARIABLES IMPLICADAS EN LA TRANSFORMACIÓN

Tema: T4. Transformación de hidrocarburos: petroleoquímica, biomasa y gas natural.

E. Frecha[1], D. Torres, J. Remón, J.L. Pinilla[1], I. Suelves[1]
1 Instituto de Carboquímica-CSIC, C/Miguel Luesma Castán, 4, 50018 Zaragoza, España
isuelves@icb.csic.es

En un contexto de economía circular y desarrollo sostenible, la obtención de materiales, productos químicos y energía a partir de recursos renovables es una tarea prioritaria. En los últimos años, el debate generado alrededor de la explotación de cultivos energéticos para este fin ha desviado el foco de atención hacia la utilización de materiales lignocelulósicos. Uno de los esquemas de procesamiento más extendido es a través de la síntesis de moléculas plataforma, donde los tres componentes mayoritarios de la biomasa se fraccionan y transforman en un número reducido de compuestos químicos, a partir de los cuales se pueden derivar muchos otros productos. En esta línea, el Departamento de Energía de los EEUU ha reconocido al sorbitol como uno de los compuestos químicos más interesantes que se pueden obtener a partir de la fracción celulósica. La conversión directa de celulosa en sorbitol conlleva una etapa inicial de despolimerización ácida en unidades glucosa vía celo-oligómeros (hidrólisis) y la reducción *in-situ* de los azúcares en sorbitol. Entre las diferentes propuestas catalíticas para llevar a cabo la transformación, una de las opciones más atractivas es el uso de catalizadores metálicos soportados (preferiblemente de bajo coste) en atmosfera reductora y condiciones hidrotermales. Este sistema permite aprovechar la acidez del medio, generada a partir del equilibrio de disociación del agua a alta temperatura, para facilitar la etapa de hidrólisis. No obstante, la posibilidad de reacciones paralelas de los azúcares intermedios (principalmente retro-aldólicas y de degradación térmica), así como transformaciones consecutivas del producto final (hidrógenolisis del sorbitol en alcoholes polihídricos de menor masa molecular), requieren del desarrollo de catalizadores con alta respuesta a la hidrogenación y el ajuste cuidadoso de la condiciones experimentales para su control cinético.

En este trabajo, se han utilizado varios catalizadores de Ni soportados sobre nanofibras de carbono para describir cuantitativamente la influencia de un gran número de variables en la selectividad a sorbitol. El análisis incluye aspectos de diseño catalítico (carga metálica y tamaño de cristal), efecto de las condiciones de reacción (tiempo y temperatura) y el transporte difusional de los reactantes (principalmente determinado por el índice de cristalinidad de la celulosa y la presión de H_2 gas en el sistema). Los experimentos se realizaron en un reactor tipo discontinuo (Parker Autoclave Engineers, 100 mL), partiendo de sustratos con diferente grado de polimerización e índice de cristalinidad (ICr). Primero, la hidrogenación-hidrolítica de celobiosa se empleó como test de hidrogenación (190 ºC, 3 h, 4.0 MPa H_2) para optimizar la actividad catalítica del Ni. Para ello se prepararon catalizadores con diferentes tamaños de partícula (5.8-20.4 nm) y carga metálica (5-14 % m/m). Se encontró un compromiso entre la disponibilidad de superficie metálica y la resistencia a la desactivación por oxidación de las partículas más grandes para cristales de 11.3 nm (± 6.7) al 10.7 % m/m. Estas especificaciones permitieron la hidrogenación del 81.2 % de celobiosa en sorbitol con mínima formación de otros polialcoholes (7.7 % de xilitol, 1.5 % eritriol y 1.5 % glicerol). Este catalizador se utilizó en los tests de conversión de celulosa. La interrelación entre el grado de cristalinidad de las muestras (0-78 %), tiempo (0-26 h) y temperatura (190-230 ºC) se abordó mediante la metodología de diseño de experimentos y el análisis estadístico ANOVA. El escenario teórico que permite maximizar la producción de sorbitol (37.6 %) en el rango de condiciones estudiadas corresponde al procesamiento de celulosa amorfa durante 26 h a 190 ºC. Este rendimiento se mejoró posteriormente hasta el 61.5 % tras superar las resistencias al transporte de de H_2 a un nivel intra-particular. Para ello se incrementó la presión de gas externa hasta 8.0 MPa y se incluyó una etapa de mezcla por molienda adicional de 30 min. La Figura 1 resume de forma gráfica el conjunto de variables incluidas en el estudio, el rango de condiciones y sus valores óptimos.

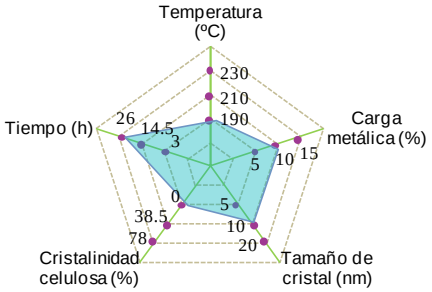


Figura 1. Gráfico radial con las principales variables del proceso. Rango de condiciones evaluadas y valores óptimos hacia la obtención de sorbitol.

P-088
BIOETILENO PROCEDENTE DE RESIDUOS URBANOS

Tema: T4. Transformación de hidrocarburos: petroleoquímica, biomasa y gas natural.

C. Peinado[1], S. Rojas[1], J.M. Campos[1]
1 Grupo de Energía y Química Sostenibles (EQS), Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, C/ Marie Curie, 2, 28049, Madrid.
cristina.peinado@csic.es

El proyecto URBIOFIN tiene como objetivo la demostración de la viabilidad técnica, económica y medioambiental de una biorrefinería urbana integrada e innovadora para la transformación de la fracción orgánica de los residuos urbanos en polímeros, aditivos, o compuestos químicos básicos. Entre los bioproductos que se obtienen en esta biorrefinería se encuentra el bioetileno, obtenido por la deshidratación del bioetanol, para la cual se utilizarán heteropoliácidos soportados como catalizadores. En este trabajo se presenta la actividad de un catalizador de ácido tungstofosfórico soportado en sílica (HPW/Tlb), preparado por el método de impregnación a humedad incipiente, que se ha considerado como candidato para ser utilizado en la biorrefinería para tratar 50 L/día de bioetanol.

Resultados

En la figura 1 se muestran la conversión de etanol y la selectividad hacia etileno obtenidas con el catalizador HPW/Tlb a escala de laboratorio, a 190 ºC, 5 bares y a una LHSV de 1,05 h^{-1}, alimentando una mezcla azeotrópica de etanol y agua, usando un reactor de lecho fijo formado por pellets del catalizador. Estas condiciones han sido optimizadas para maximizar la selectividad hacia etileno manteniendo una conversión alta de etanol sin necesidad de coalimentar N_2. Para simular las paradas y puestas en marcha de la biorrefinería, se interrumpió la reacción, cambiando la alimentación a N_2 y bajando la presión y temperatura a condiciones ambientales para, una vez transcurridas 24 h, volver a iniciarse la reacción. Antes de cada inicio de reacción, el catalizador se activó durante 1 h en un flujo de N_2 a 220 ºC.

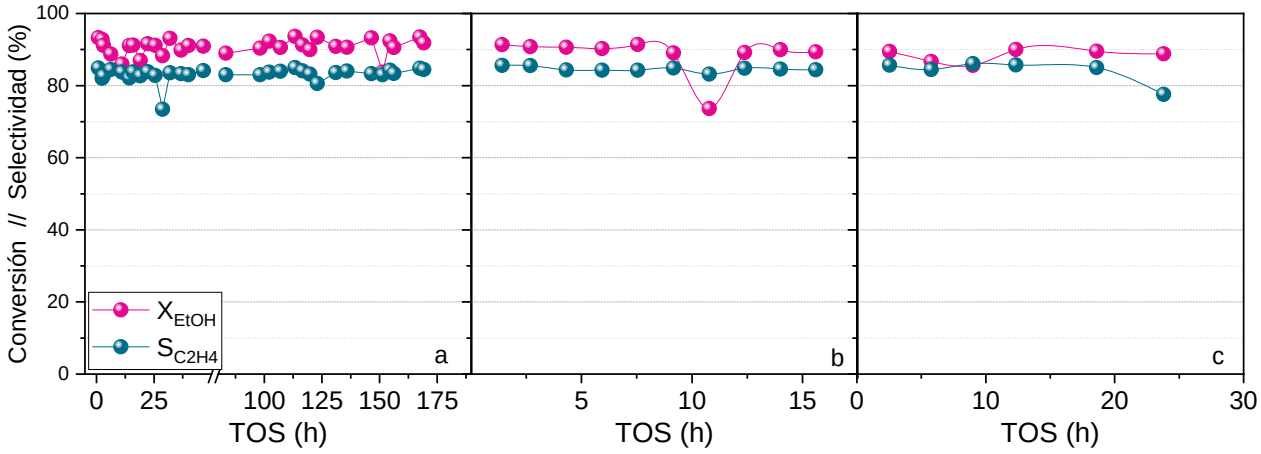


Figura 1-Actividad del HPW/Tlb a 190 ºC, 5 bar y 1,05 h^{-1}. Mezcla azeotrópica etanol-agua.
Simulación de paradas y puestas en marcha. a: Catalizador fresco. b: Tras primera parada. c: Tras segunda parada.

Como puede observarse en la figura 1, el HPW/Tlb proporciona una conversión de etanol por encima del 90 %, y una selectividad hacia etileno por encima del 80 %. Además, estos resultados se mantienen estables después de más de 200 h totales de reacción, incluyendo dos paradas y puestas en marcha del sistema de reacción. El único subproducto observado, además del agua, es dietiléter.

A la vista de los excelentes resultados de actividad del catalizador, así como de su estabilidad, el HPW/Tlb será utilizado a escala semiindustrial en el módulo de bioetileno instalado en la planta Perseo Biorefinery, constituyendo el módulo 1 del proyecto URBIOFIN. El bioetileno obtenido será utilizado para la maduración de plátanos y cítricos.

Agradecimientos
Este trabajo es parte del proyecto URBIOFIN, que ha sido financiado por el Bio Based Industries Joint Undertaking, para el que contribuye el Programa Marco de Investigación e Innovación de la Unión Europea H2020

P-090

ALKALI DOPED SEPIOLITE AS CATALYST FOR BIO-ETHANOL GAS-PHASE CONVERSION

Tema: T4. Transformación de hidrocarburos: petroleoquímica, biomasa y gas natural..

G. Balestra[1,2], F. Cavani[2], J. M. Lopez Nieto[1]
1 Instituto de Tecnología Química, CSIC-UPV, Avenida de los Naranjos s/n, 46022, Valencia, Spain.
2 Dipartimento di Chimica Industriale "Toso-Montanari", Università di Bologna, 40136, Bologna, Italy.
gbalest1@itq.upv.es

From the perspective of the "Green and Sustainable Development" concept, both academic research and industries put their attention over naturally abundant clay minerals with economical, eco-friendly and nontoxic advantages. Sepiolite is a fibrous magnesia-silicate clay mineral, with the formula structure as $(Si_{12}Mg_8O_{30})(OH)_4(H_2O)_4 \cdot 8H_2O$. Its fibrous structure is formed by an array of parallel channels, consisting of a double layer of SiO_4 sandwiching an internal octahedral MgO_6 layer, it led to the formation of intracrystalline channels filled with coordinated water molecules and zeolitic water. The special crystal structure of sepiolite makes it have large specific areas and high surface activity and it has been applied widely in many areas including catalysis. It has been reported that sepiolite can undergo alkaline treatments for both increasing its ion-exchange capability and changing its acid/base characteristic. A reaction where a fine-tuning of the acid-base catalyst properties is thought to be a key aspect to optimize is the so-called Guerbet reaction, which is a condensation reaction of two alcohols to the final "Guerbet" alcohol with release of water. The widely-accepted mechanism involves a first dehydrogenation step followed by the aldol condensation and a hydrogenation. The Guerbet reaction has been studied as a green route to convert biomass-derived ethanol into n-butanol, an important chemical with many different uses such as additive in daily use products and intermediate to produce more valuable compounds, as well as a valid alternative to gasoline. The catalyst families mostly used are hydrotalcites, hydroxyapatite and basic oxides. At the moment, the selectivity to butanol obtained using hydroxyapatite is still the highest ever reported in the literature for the gas phase.

In the present work, we performed different alkaline treatments of a natural sepiolite sample in order to obtain a bi-functional acid-base catalyst and convert bio-ethanol into n-butanol through the Guerbet reaction. Natural sepiolite samples have been modified following two methods: by ion-exchange method replacing with Na^+ part of the Mg^{2+} located at the edges of the channels and by an impregnation procedure using an appropriate amount of aqueous metal hydroxide/carbonate solutions (incipient wetness method). The catalysts so prepared have been characterized by XRD, TPD, BET and TGA analysis and tested in a gas-phase bench scale continuous flow quartz reactor using as feeding a mixture of 5% Ethanol in N_2.

It has been observed that the thermally treated sapiolite samples (at 500ºC and 700ºC) mainly performed as acid catalysts leading to the formation of the dehydration products of ethanol, namely ethyl ether and ethylene, while tested at 450ºC and atmospheric pressure (Figure 1).

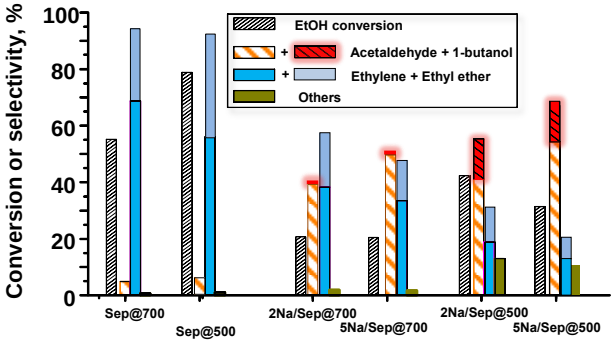


Figure 1. Variation of the ethanol conversion and the selectivity to the main reaction products with the characteristics of catalysts: Natural Sepiolite calcined at 700ºC and 500ºC; Na/Sep@700 (with Na-loading of 2 or 5 wt%), and Na/Sep@500 catalysts (with a Na-loading of 2 or 5 wt%). **Reaction conditions**: Temperature= 450 °C; contact time of 0.24 s.

The addition of sodium led to a decrease of acidity of the sepiolite based samples. Indeed through catalytic tests it has been observed a concomitant decrease of acid reactions products with increasing sodium amount, as well as a decrease of activity (ethanol conversion) has been observed. The reduction of acid sites over the catalyst surface was confirmed by TPD-NH_3 analysis of some samples, indeed the acidity decreased from 175 to 79 and 32 $\mu mol_{NH3adsorbed}/g_{CAT}$ from natural sepiolite (calcined at 700ºC) to the corresponding Na-doped samples (2 wt% and 5 wt% impregnated

samples, respectively). Interestingly, with sodium presence others reaction products have been observed, among others also n-butanol. Indeed, a butanol selectivity of around 14% has been obtained over the Na/Sep@500 with a 2 wt% of Na in catalyst. Further study are necessary to understand the overall reaction mechanism. Nevertheless, the alkaline metal presence as well as the sepiolite calcination temperature seemed to play key roles in the formation of n-butanol over this type of catalysts.

SECAT 2021 Nuevos Retos de la Catálisis en Química, Medio ambiente y Energía
VALENCIA
18-20 OCTUBRE 2021

P-091

HETEROGENEOUS CATALYSTS BASED ON METAL NANOPARTICLES FOR THE VALORIZATION OF PLATFORM MOLECULES DERIVED FROM BIOMASS

Tema: T4. Transformación de hidrocarburos: petroleoquímica, biomasa y gas natural.

B. Hurtado[1], S. Iborra[1], M.J. Climent[1], K.S. Arias[1], A. Corma[1]
[1] *Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Universitat Politècnica de València Avda dels Tarongers s/n, 46022 Valencia, Spain*
beahurce@doctor.upv.es

The transformation of platform molecules derived from biomass is one of the most important approaches for the production of chemical compounds from renewable sources of carbon. 5-hydroxymethylfurfural (HMF) is a highly versatile platform molecule derived from the dehydration of hexoses (glucose or fructose) that can be converted into high value-added chemical compounds through different catalytic pathways. Diformylfuran (DFF) derived from the oxidation of HMF is a molecule of great interest since its use as a precursor for numerous applications in the fine chemical industry such as pharmaceuticals, agrochemicals and polymers. However, the selective oxidation of the hydroxymethyl group of HMF, to obtain DFF is not a simple process, since in many cases the oxygenated groups over-oxidation occurs, causing mixtures of products and as a consequence, low selectivities are obtained to the DFF (**Figure 1.a**). Therefore, this process requires the design of the most suitable catalyst, as well as the optimization of the reaction conditions.

In this work, the preparation and characterization of heterogeneous catalysts based on ruthenium nanoparticles on different supports have been carried out in order to study their activity and selectivity in the oxidation of HMF to DFF using oxygen or air as an oxidizing agent. The results showed that catalysts based on Ru nanoparticles supported on activated carbon turned out to be highly selective in the oxidation of HMF to diformylfuran (DFF). Therefore, both the optimization of the Ru catalyst (metal dispersion and nanoparticle size) has been carried out, as well as the study of the influence of the reaction conditions and the nature of the solvent. For this study, catalysts with different metal loads have been synthesized and tested in reaction. This has made it possible to obtain high yields of diformylfuran (99%), under mild reaction conditions. In addition, it has been found that the catalyst is stable and does not deactivate through several consecutive reuses (**Figure 1.b**). This will allow the possibility of obtaining other molecules of interest derived from the DFF through cascade processes.

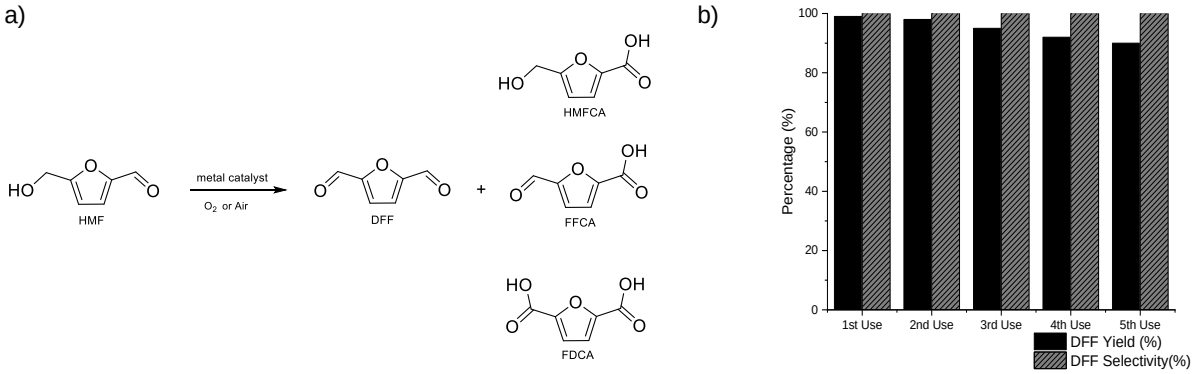


Figure 1. a) Possible oxidation products of HMF. b) Selective oxidation of HMF to DFF, (using TFT as solvent, 20 mg of Ru(3%)/C, 120 ^{o}C, 6 bars of O_2, 6h and study of reusability of the catalyst.

ACKNOWLEDGMENTS
Spanish MICINN Projects (PRE2018-083412), PGC2018-097277-B-100 (MCIU/AEI/FEDER, UE) and Severo Ochoa Program (SEV2016-0683-18-1), are gratefully acknowledged.

P-092

PROPYLENE PRODUCTION BY BUTENE CRACKING. DESCRIPTORS FOR ZEOLITE CATALYSTS

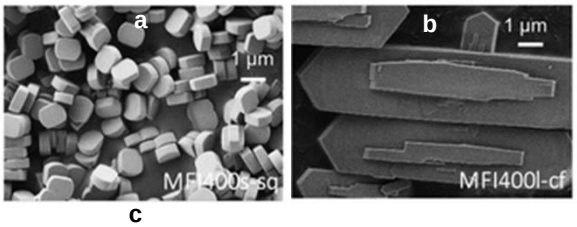
Tema: T4. Transformación de hidrocarburos: petroleoquímica, biomasa y gas natural.

P. del Campo[1], M.T. Navarro[1], S. Shaikh[2], M. Khokhar[2], F. Jumah[2], C. Martinez[1], A. Corma[1]
1 Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avda. los Naranjos s/n, 46022 Valencia, Spain.
2 Research & Development Center, Saudi Aramco, Dhahran-31311, Kingdom of Saudi Arabia..
pabdecam@itq.upv.es

The high demand of propylene drives researchers and industrial companies to the search for easy inexpensive on-purpose technologies for its production. When propylene is obtained by FCC, butenes are also produced. Therefore, it is of great interest to directly convert butenes to propylene. In this work, this is performed by means of an oligomerization-cracking process. The challenges consist of minimizing the formation of aromatics and paraffins, not only because of selectivity issues, but also for prolonging the life of the catalysts. Here we have studied and controlled the zeolite variables that result in propene maximization during the catalytic cracking of butenes in the presence of ZSM-5 catalyst, conducted under fixed-bed conditions at 550ºC and atmospheric pressure with 0.16 vol.% of 1-butene.

In order to maximize the catalytic activity and selectivity and to minimize catalyst decay, it becomes crucial to control the pore diameter (intrinsic zeolite pore dimensions and formation), the zeolite's chemical composition (Si/Al ratio, acid site density) and crystallite size (pore length), which determine the number and distribution of the active sites and the diffusion pattern. However, there is another variable, often neglected, that may influence reactivity and diffusion, which is related to the shape of the crystallites. Indeed, in ZSM-5, with two 10-ring pore channels running along different crystallographic directions, not only the crystal size but also the crystallite growth into its final morphology can be determinant for an optimal catalyst design. We found out that studying the relative impact of all the mentioned catalyst variables is not an easy task, since it requires changing these variables one at the time, and this was achieved by following an adequate synthesis strategy. We have selected chemical composition, crystal size and crystal morphology as the activity and diffusion descriptors that should define activity, selectivity and catalyst life. Then we have synthesized zeolite catalysts in where the above named descriptors were varied one at the time, while maintaining the rest of the catalyst features constant. This methodology has allowed, not only to rationalize the relative impact of each descriptor and their interplay, but also to reach an optimum MFI catalyst for the production of propylene from butenes that presents different features than those reported up to now.

We conclude that ZSM-5 catalyst with squared morphology, sub-micron size and Si/Al~300 (Figure 1a), minimizes the length of both sinusoidal and straight channels, facilitates propylene diffusion and reduces its consumption, leading to longer catalyst life. On the other hand, coffin-type ZSM-5 crystals show crystal discontinuities and higher diffusional restrictions resulting in shorter catalyst life. Interestingly, because of the crystal intergrowth on these crystallites (Figure 1b), the aromatic production can be reduced and, consequently, the propylene selectivity increased even for larger crystallites (Figure 1c).



c

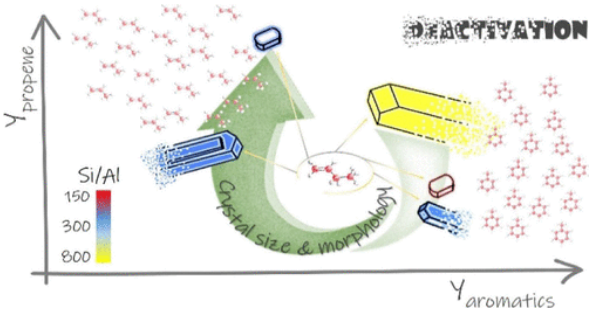


Figure 5. (a,b) FESEM micrographs of two synthesized ZSM-5 crystallites and **(c)** representation of the balance of diffusional (crystal size and morphology) and compositional (Si/Al ratio) effects for maximizing propylene production and catalyst life.

P-093

THE ROLE OF SURFACE LEWIS ACID STRENGTH IN CATALYTIC LIGNIN HYDRODEPOLYMERIZATION ON OXIDE CATALYSTS FOR MARINE BIOFUEL PRODUCTION.

Tema: T4. Transformación de hidrocarburos: petroleoquímica, biomasa y gas natural..

S.Llopis[1], Z. Hormigón[1], M.E. Domine[1], G. Prieto[1,*]
[1]ITQ Instituto de Tecnología Química, CSIC-UPV, Avd. los Naranjos s/n, 46022, Valencia, Spain.
*Email: sellope@upvnet.upv.es; *prieto@itq.upv.es*

Introduction

Lignin, an irregular, oxygenated *p*-propylphenol polymer formed by free radical polymerization of monolignols in the plant cell wall, is a major component of lignocellulosic biomass (15–30%). Three technological aspects must be taken into account to realize a successful lignin valorization, (i) lignocellulose fractionation and lignin recovery, (ii) lignin (hydro)depolymerization and (iii) lignin upgrading towards target products. With these three aspects in mind, the EU project IDEALFUEL develops a strategy to first extract lignin oligomers from lignocellulosic biomass in the form of a methanolic Crude Lignin Oil (CLO), and its subsequent conversion, via hydrotreating, into a Biogenic Heavy Fuel Oil (Bio-HFO) for marine applications. Using a series of solid catalysts constituted by γ-Al_2O_3 and ZrO_2 supports overlaid with different oxides, we assess systematically the role of surface Lewis acid strength for the hydrodepolymerization of CLO under mild hydrotreating conditions.

Experimental

Oxide catalysts were synthesized by incipient wetness impregnation of mesoporous γ-Al_2O_3 and ZrO_2 supports with monolayer amounts (ca. 5 $M_{at}\,nm^{-2}$) of different metal oxides (MO_x where M = W, Ta, Zr, Sc, Y and La) selected to span a broad range of Lewis acid strength, which was quantified as the intramolecular charge-transfer (IMCT) energy of 1,2-dihydroxyanthraquinone surface probe molecule detected with UV-vis DR spectroscopy (Fig 1A). Materials were denoted as MO_x@S (S=Al_2O_3 or ZrO_2). The essentially 2D character of the oxide overlays was confirmed by XRD, SEM and N_2 sorption. Catalytic tests were performed in 35 mL SS316 autoclaves using CLO produced via an aldehyde-assisted fractionation by *Bloom Biorenewables Ltd*. The conversion of 1 g of CLO (methanol:lignin oligomer. of 5:1 w/w) was carried out using P_{H2} =20 bar (measured at RT), 0.34% mol catalyst (M basis), T=250ºC and vigorous stirring (10^3 rpm). Product fractions were analyzed by gel permeation chromatography (GPC) to determine depolymerization degrees. Preferentially cleaved linkages and the most abundant mono/di-mer products were assessed by ^1H-^{13}C 2D HSQC-NMR and GC-MS, respectively.

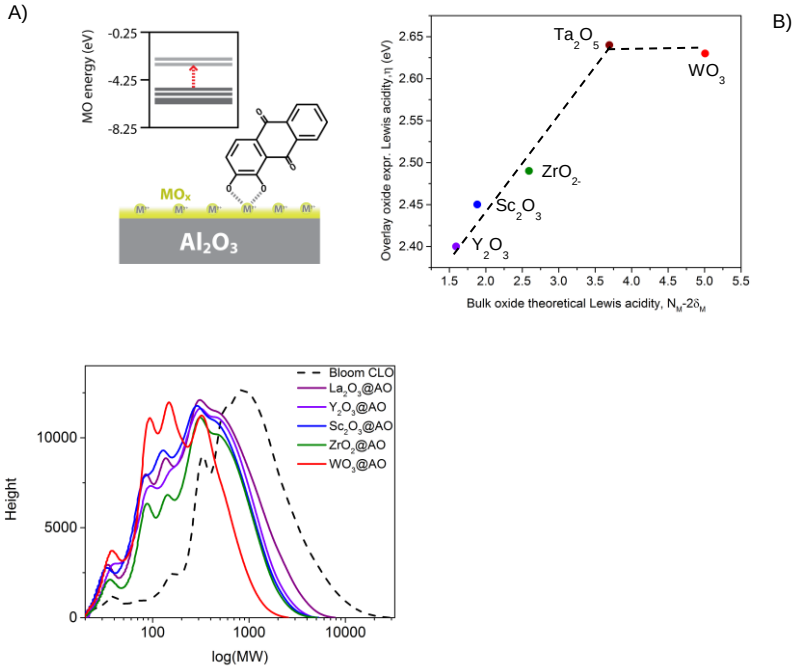


Figure 1- A) Comparison between the surface Lewis acidity determined for overlay MO_x oxides supported on γ-Al_2O_3 with the theoretical Lewis acidity of the corresponding bulk oxides determined as N_M-2δ_M, where N_M represents the formal oxidation state and δ_M is Sanderson's partial charge of the cations in the bulk oxides. B)

GPC analysis for the different liquid fractions obtained using after reaction using different catalysts. As a reference the GPC profile for the starting CLO (*Bloom Renewables Ltd*) is also shown (dashed line).

Results and discussion

The starting crude lignin oil had an average molecular weight (<MW>) of ~1650 Da. Hydrotreating led to different depolymerization degrees which clearly depended on the surface Lewis acid strength of the oxide catalyst. Increasingly high Lewis acidity favored higher depolymerization degrees, as revealed with GPC (Fig. 1B). Catalysts based on WO_x overlays led to a remarkable reduction of <MW> down to ~230 Da for methanol-soluble products after 48 h of reaction. GC-MS analyses suggested extensive methylation of oxygenated side groups in mono- and dimeric products, which might contribute stabilizing depolymerized units. Limited overall H_2 consumption rates < 8.7mmol H_2/g_{lignin} have been derived from the gas pressure drop upon completion of the reaction. These might be desired for biobased bunker fuels production, where production cost and physical properties (viscosity, *flash point*) might overweight aspects such as oxygen and specific energy contents.

Acknowledgements

The project leading to these results has received funding from the EU Horizon 2020 research and innovation programme under grant agreement No 883753. Project partners Vertoro and Bloom Biorenew. are acknowledged for the provision of technical lignin oils and technical discussions on lignin characterization methods.

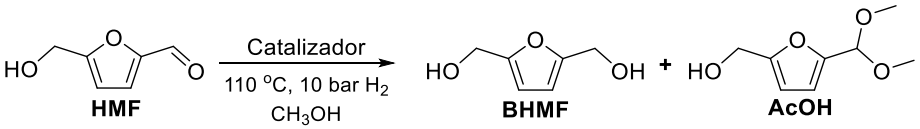
P-094

REDUCCIÓN DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL EN 2,5-BIS(HIDROXIMETIL)FURANO UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE CUFE COMO CATALIZADOR

Tema: T4. Transformación de hidrocarburos: petroleoquímica, biomasa y gas natural..

K.S. Arias[1], L. Liu[1], A. García-Ortiz[1], M.J. Climent[1], P. Concepción[1], S. Iborra[1], A. Corma[1]
[1]Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Universitat Politècnica de València, Avda dels Tarongers s/n, 46022 Valencia, Spain
siborra@itq.upv.es

La biomasa es una materia prima abundante y fuente de carbono renovable para la producción de combustibles y productos químicos que puede permitir la disminución de la dependencia de los combustibles fósiles. De la biomasa lignocelulósica se obtienen moléculas plataforma versátiles como el 5-hidroximetilfurfural (HMF), que se puede convertir en una amplia variedad de productos químicos de alto valor añadido a través de numerosas transformaciones. Entre ellas, la hidrogenación selectiva del grupo carbonilo del HMF para producir 2,5-bis(hidroximetil)furano (BHMF), resulta de gran interés ya que el BHMF presenta numerosas aplicaciones como intermedio en productos farmacéuticos, como material de partida en polímeros y como aditivo de biocombustibles (Esquema 1).



Esquema 1. Reducción de HMF en BHMF.

La hidrogenación de grupos carbonilo de moléculas plataforma derivadas de la biomasa ha sido estudiada con catalizadores metálicos basados en metales nobles como Pt, Pd, Ir, Ru, etc. Además, se ha demostrado en diversos estudios que la introducción de un segundo metal (en la mayoría de los casos, un metal no noble) puede modular eficientemente la actividad o selectividad de los metales nobles. De hecho, en los últimos años, el desarrollo de metales no nobles como sustitutos de los catalizadores de metales nobles ha adquirido gran interés. En este sentido, se ha demostrado que las nanopartículas de metales no nobles (Ni, Fe, Co, etc.) pueden exhibir una alta actividad para la hidrogenación de nitroarenos y excelente quimioselectividad a las anilinas correspondientes. Además, la reactividad y selectividad de las nanopartículas de metales no nobles puede modularse introduciendo un segundo metal, formando una aleación de nanopartículas o mediante la introducción de un óxido metálico como segundo componente para catalizadores bifuncionales.

En este trabajo se ha llevado a cabo la preparación de nanopartículas bimetálicas de CuFe estables recubiertas de una fina capa de carbón mediante un proceso sencillo, que consiste en el tratamiento hidrotermal y posterior reducción de un complejo organometálico de CuFe. Se ha encontrado que el Cu y el Fe pueden funcionar sinérgicamente y, al optimizar la composición química de las nanopartículas bimetálicas de CuFe@C, se ha obtenido un catalizador con una excelente actividad y alta quimioselectividad en la hidrogenación del 5-hidroximetilfurfural (HMF) en 2,5-bis(hidroximetil)furano (BHMF) (Tabla 1).

Tabla 1. Actividad catalítica de catalizadores de metales no nobles

Catalizador	Conv. HMF (%)	Rto. BHMF (%)	Select. BHMF (%)
Cu@C	62	61	99
$Cu_{0.24}Fe_{0.76}$@C	96	96	100
Fe@C	5	3	60

Condiciones de reacción: 0.5 mmol de HMF, 5 mL de metanol como solvente, 10 mg de catalizador, 110 °C y 10 bar de H_2 a 6 h de reacción.

La excelente actividad y selectividad del catalizador optimizado de $Cu_{0.24}Fe_{0.76}$@C se ha relacionado con la formación de pequeñas partículas de Cu en la superficie de las partículas de Fe, que promueven la reducción del FeOx formado en las capas externas de nanopartículas de Fe bajo las condiciones de reducción del HMF con hidrógeno, aumentando de esta manera el número de centros activos. Estos resultados indican que, mediante la combinación de dos metales no nobles menos activos, es posible preparar un catalizador de hidrogenación altamente activo y selectivo ajustando el tamaño de partícula, la composición química y la distribución espacial de los dos componentes metálicos.

Agradecimientos
Se agradece al programa Severo Ochoa (SEV-2016-0683) y al proyecto PGC2018-097277-B-100 (MCIU/AEI/FEDER, UE) por la financiación de este trabajo y al servicio de Microscopía de la UPV por las medidas de TEM y STEM. A. G.-O. agradece al programa Severo Ochoa la beca predoctoral.

P-095

BIMETALLIC SYNERGISM IN COMPLEX METAL NITRIDE CATALYSTS FOR A SELECTIVE PRODUCTION OF NITRILES DIRECTLY FROM SYNGAS AND AMMONIA

Tema: T4. Transformación de hidrocarburos: petroleoquímica, biomasa y gas natural..

M.E. Martínez-Monje[1], W. Henao[1], V. Perez-Dieste[2], P. Concepción[1], A. Missyul[2], G. Agostini[2], G. Prieto[1,*]

1 ITQ Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Avd. los Naranjos s/n, 46022, Valencia, Spain
2 ALBA-CELLS Synchrotron Light Facility, Carrer de la Llum 2-26, 08290, Cerdanyola del Vallès, Barcelona, Spain
**Email: prieto@itq.upv.es*

Decoupling the production of acetonitrile, which finds applications as solvent in pharma or high-dielectric constant medium in Li batteries, both from the production of acrylonitrile and from crude oil feedstocks is highly sought. The production of nitriles, with varying selectivity, from syngas-ammonia mixtures on supported Mo catalysts was already observed in the 1980's by researchers at Monsanto. However, little is known about the active/selective species for this reaction and how to rationally develop catalysts with advanced performance. Herein we present a bimetallic catalyst derived from a crystalline $(NH_4)[Mn_2Mo_2O_8(OH)]$ manganomolybdate, which delivers excellent selectivity to acetonitrile. Moreover, a multi-technique approach is applied to unravel the structural evolution and resting state of the catalyst (surface) under reaction conditions.

Catalysts were synthesized by co-precipitation from aqueous solutions of $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ and $Mn(NO_3)_2.4H_2O$ precursors (Mn_{at}:Mo_{at}=1) with $NH_4(OH)_{(aq)}$ (25 %) at pH= 9.8 and 363 K. The decomposition of this precursor into the working catalyst was assessed by temperature-resolved XRD. Information on short- and long-range atomic ordering and near-surface composition was retrieved with synchrotron T-resolved XANES/EXAFS and X-ray total scattering, and depth-profiling XPS, respectively. Catalytic experiments were performed in a SS316 tubular reactor with a quartz in-liner. Gas mixtures, typically with NH_3:H_2:CO of 2:1:1 (vol), were fed at P= 3 bar and T= 673-873 K. Products were analyzed by online GC and MS.

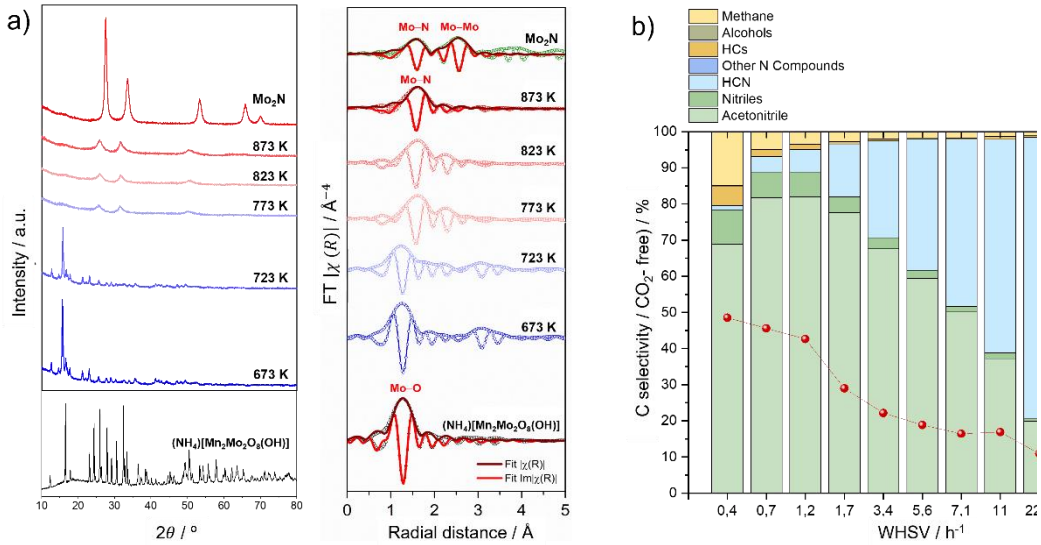


Fig. 1 a) Temperature-resolved XRD and k^3-weig. FT of the EXAFS function, showing the absence of 2nd-shell Mo-Mo scattering, in the transformation of the MnMo precursor under the reactive atmosphere. Bulk Mo_2N included as reference. b) CO conversion and selectivity (CO_2-free basis) as a function of the WHSV (T=723 K, P=3 bar, NH_3:CO:H_2=2:1:1) with the MnMo catalyst.

Temperature-resolved XRD showed that the $(NH_4)[Mn_2Mo_2O_8(OH)]$ precursor, with a monoclinic *C12/m1* crystal structure, decomposed into $MnMoO_4$ at the optimal reaction temperature of 723 K under the reaction atmosphere, and took nitrogen up to transform into a cubic *Fm-3m* structure within ca. 1 h, or faster at temperatures >723 K (**Fig. 1a**). Temperature-resolved XANES (not shown) while EXAFS revealed that the presence of Mn retards Mo reduction and inhibits the growth of Mo_2N domains, as reflected by the absence of 2nd coordination shell Mo-Mo scattering signals compared to catalysts derived from MoO_3 (**Fig. 1a**), which showed poorer catalytic performance. As inferred from X-ray total scattering data, medium-range atomic ordering in the working catalyst resembled that in Mo_2N, although Mn cations distorted the structure and enhanced nitrogen uptake. By means

of depth-profiling XPS, nitrification was found to proceed fast, with negligible near-surface compositional gradients. Greater CO conversion rates and selectivities to acetonitrile were attained with the novel MnMo catalyst than with its monometallic counterparts, highlighting the bimetallic synergism. Experiments at different contact times (**Fig. 1b**) suggested HCN to be a primary C-N coupling product, which reacts further into nitriles. Selectivities to acetonitrile as high as 82 % (CO_2-free carbon basis) at CO conversion levels of 43 % could be achieved. Our work illustrates how multi-technique studies are essential to identify catalytic materials which develop only once exposed to process conditions and sets the basis to understand and exploit complex bimetallic effects in syngas conversion catalysis.

SECAT 2021
Nuevos Retos de la Catálisis en Química, Medio ambiente y Energía
VALENCIA
18-20 OCTUBRE 2021

P-145

STUDY OF THE MACROSCOPIC SHAPING OF THE $LA_{0.6}SR_{0.4}CO_{0.2}FE_{0.8}O_{3-\Delta}$ PEROVSKITE FOR THERMOCHEMICAL WATER SPLITTING

Tema: T7. Catálisis y energía.

M. Linares[1], M. Orfila[1], A. Pérez[1], R. Molina[2], J. Marugán[2], R. Sanz[2], J.A. Botas[1]
[1]Department of Chemical, Energy and Mechanical Technology, [2]Department of Chemical and Environmental Technology, Universidad Rey Juan Carlos, Madrid, Spain.
maria.linares@urjc.es

Introduction & experimental

Water splitting by solar-driven thermochemical cycles is a promising technology for renewable hydrogen production in a sustainable low carbon economy. A thermochemical cycle consists of two or more chemical reactions where a metal oxide is first thermally reduced at high temperatures (equation 1) and then oxidized with water (equation 2) being the overall reaction the splitting of water (equation 3).

$$M_xO_y \longrightarrow x\,M + y\,½\,O_2 \quad (1)$$

$$x\,M + y\,H_2O \longrightarrow M_xO_y + y\,H_2 \quad (2)$$

$$H_2O \longrightarrow ½\,O_2 + H_2 \quad (3)$$

Despite their apparent simplicity, there are difficulties associated to the high temperatures required for the thermal reduction step (usually higher than 1500 °C). Researchers are focusing their attention on developing new materials to decrease the high temperature required for thermal reduction. Perovskites are interesting materials as they present oxygen vacancies that improve oxygen mobility into the material, increasing its redox activity. The viability of H_2 production by solar-driven thermochemical water splitting with perovskites has been demonstrated in previous studies. Iron-perovskites showed a deficient H_2 production but good thermal stability, while cobalt-perovskites showed a good activity but a lack of cyclability due to the segregation of Co_3O_4. In this study, we present the use of a perovskite material with both Fe and Co (LSCF) in its structure to combine the properties provided by both metals in terms of H_2 production and temperature stability. Moreover, the macroporous shaping of the LSCF perovskite was carried out by adapting the *replica* procedure described in the literature. The materials were characterized to study their thermal stability. The production of O_2 and H_2 during consecutive thermochemical cycles was studied in a high-temperature tubular furnace. The temperature was increased up to 1000 ºC with a heating rate of 10 ºC/min to perform the reduction step. Then the material was cooled down to 800 ºC to next perform the oxidation step. The O_2 and H_2 released from the reaction steps were removed with nitrogen (50 L/h, STP) and continuously analyzed in an Emerson Xstream gas analyzer.

Results & discussion

In order to prepare a structured material to be applied in the cavity of a solar reactor, the LSCF was shaped as a reticulated porous ceramic sponge (LSCF-RPCS), shown in Figure 1. The material exhibited a porosity of 53 % and a medium pore diameter of 0.64 cm. The LSCF-RPCS showed good stability upon cycling with an H_2 production of 16.3 STP $cm_3/g_{material}$·cycle under experimental conditions. Table 1 summarizes the results obtained with the LSCF-RPCS compared to other shaped materials and their reduction and oxidation temperatures. As it can be seen, the perovskite showed a higher H_2 production operating at a lower temperature, which implies a higher efficiency of the process.

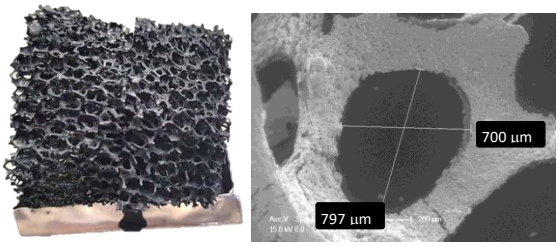


Figure 1- Detail of the LSCF-RPCS material.

Table 1- Hydrogen production and required temperatures of shaped materials.

Material	H_2 production ($STPcm^3/g_{material}$·cycle)	T_{red} (ºC)	T_{ox} (ºC)
LSCF	16.3	1000	800
$Ce_{0.9}Fe_{0.1}O_y$	14.0	1300	800
CeO_2	9.5	1500	800

This study confirms that LSCF is an interesting material for H_2 production by solar-driven thermochemical splitting of water. Additionally, the shape of the material implies a higher activity due to the macroporosity that favours the heat transmission and decreases the diffusional problems associated with gas-solid reactions reinforcing this perovskite's perspectives for large-scale hydrogen production by this process.

Acknowledgments

Found action by the Community of Madrid in the framework of the Multiannual Agreement with the Rey Juan Carlos University in line of action 1, “Encouragement of Young Phd students investigation" SOLTOCOMB (M-2174) and ACES 2030 project (S2018/EMT-4319).

P-165

SCALING UP AND DEMONSTRATION OF A COMPACT BIOETHANOL PROCESSOR FOR RENEWABLE HYDROGEN PRODUCTION

Tema: T7. Catálisis y energía.

C. Jiménez-Borja, D. Úbeda, A. Nieto, J. Carrero, J.M. Sánchez, J.L. Carreras, D. Blanco, A. Escobar, A. Correal, G, Monjas Y. Remirez. M.A. Vega, E. Alcolea
Departamento de Desarrollo de Producto. División de Transferencia de Calor. TECNICAS REUNIDAS S.A. Madrid. España
cjimenezb@tecnicasreunidas.es

TECNICAS REUNIDAS is a company specialized in the design and management of the execution of industrial plant projects and is the holder of intellectual property rights, certain license rights and valuable know-how related to heat transfer equipment, process engineering in the field of ethanol reforming, as well as fuel cell process integration.

Bioethanol is a well-established energy carrier to blend then burn with fossil fuels and is now ready as a convenient cost-effective feedstock for distributed or centralized renewable hydrogen production. Structured catalysts with noble metal-based coatings were demonstrated for hydrogen generation. Key process steps include bioethanol autothermal reforming, water-gas shift and CO preferential oxidation. Each component was individually tested for 4000 h at laboratory scale and achieved target performance. Reactors were designed, constructed and combined to produce high purity hydrogen. The processor was designed based on simulation studies and validation experiments at laboratory scale. Then, a compact bioethanol processing system was built and demonstrated. The bioethanol processor could produce 1.5 kg H_2/h with a hydrogen yield at the plant outlet of 4.3 mol H_2/mol ethanol. A hydrogen rich stream (more than 67%) with CO concentration as low as 15 ppmV was obtained, which is suitable to supply a PEM fuel cell system up to about 25 kW.

In this research, selected structured-catalytic materials for bioethanol autho-reforming, water-gas shift and CO preferential oxidation have been tested for 4000h at laboratory scale. As an example, Figure 1 shows the H_2 evolution with time-on-stream (TOS) during one stability cycle of 480h, demonstrating sustainable activity of the catalysts during the tests. Then, a compact bioethanol processing system was designed, built and operated for more than 1000 h without significant loss of performance. Figure 2 shows a view of the pilot plant where part of the H_2 purification reactors can be observed.

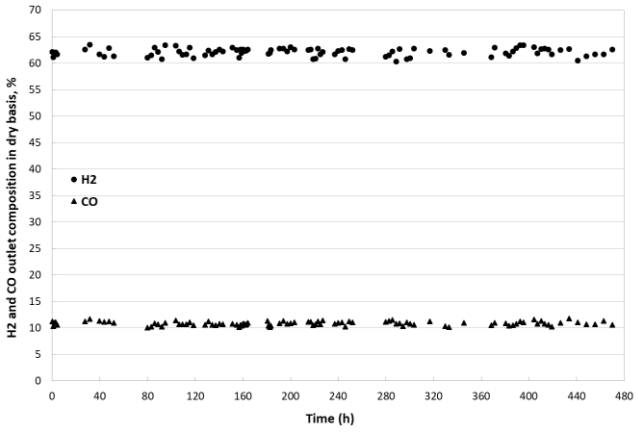


Figure 1- H_2 and CO evolution with TOS for bioethanol reforming. Inlet temperature: 400ºC, P:3.5 barg, GHSV=25000 h^{-1}, S/C: 3.5, O_2/C: 0.5.

Figure 2 - Bioethanol processor pilot plant

This efficient and compact bioethanol processor system developed by TECNICAS REUNIDAS based on low-pressure drop structured catalytic materials can be used either for stationary or mobile applications and designed for producing H_2 at different scales, e.g. 1 kg/h H_2, 4 kg/h H_2, 20 kg/h H_2. Quality hydrogen can be successfully generated to be supplied to a PEM fuel cell system or to be further purified into a PSA.

Acknowledgements
Support through the project SISCATCOM, partially funding by CDTI, is gratefully acknowledged

P-166

STRUCTURED CATALYSTS VALIDATION FOR RENEWABLE HYDROGEN PRODUCTION AND PURIFICATION FROM BIOETHANOL

Tema: T7. Catálisis y energía.

A. Nieto, C. Jiménez-Borja, D. Úbeda, Y. Remírez, M.A. Vega, E. Alcolea
Departamento de Desarrollo de Producto. División de Transferencia de Calor. TECNICAS REUNIDAS S.A. Madrid. España
anprado@tecnicasreunidas.es

TECNICAS REUNIDAS is a company specialized in the design and management of the execution of industrial plant projects and is the holder of intellectual property rights, certain license rights and valuable know-how related to heat transfer equipment, process engineering in the field of ethanol reforming, as well as fuel cell process integration.

Bioethanol is a well-established energy carrier to blend then burn with fossil fuels and is now ready as a convenient cost-effective feedstock for distributed or centralized renewable hydrogen production. In this work, structured catalysts with noble metal-based coatings were evaluated and validated for hydrogen generation, in order to achieve stable results and to optimize the operating conditions, taking advance of the small volume of reactor needed, when using monoliths, for a wide variety of final applications. Key process steps studied include bioethanol autothermal reforming, water-gas shift and CO preferential oxidation. Experimental investigations started with a catalyst screening of two commercially available reforming catalysts deposited on metallic monoliths in an adiabatic test reactor. Once selected the reforming catalyst, catalysts for the following steps of the process (Water Gas-Shift and PrOx catalysts) were also tested and evaluated. The catalytic tests were performed with a PID Microactivity-Effi reactor (Process Integral Development Eng&Tech) coupled to a gas micro-chromatograph (AGILENT GC 4900).

The screening study for the reforming catalyst aims to select the most suitable catalysts, as well as the optimal reaction conditions. In this sense, the effect of several variables were studied as, per example: the effect of WHSV (NL/(h·g_cat)), the steam/ethanol and O_2/C ratios and operating conditions such as temperature and pressure. Catalysts for the following steps of the process were also evaluated under different operating conditions to optimize the renewable hydrogen production as feedstock for a PEM fuel-cell or PSA, for instance.

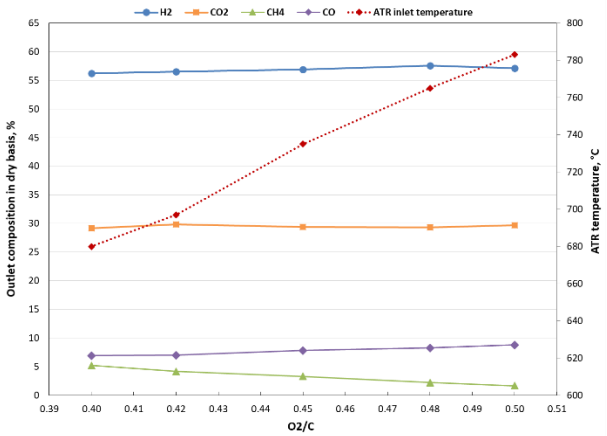


Figure 7. O_2/C ratio influence in ATR reactor. S/C: 3.5. GHSV: 25000h^{-1}

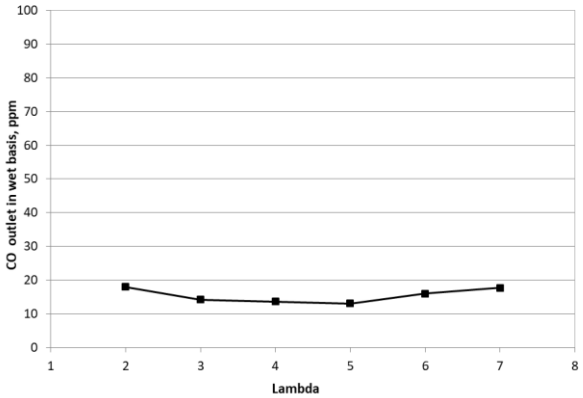


Figure 2. Lambda influence study in PrOx reactor. WHSV: 180 NL/hg, Temperature: 95 ºC, P reactor: 2.9 bar a. Inlet composition: 62% H_2, 30% CO_2, 8% H_2O, 0.01% CO

In this research, the operating conditions for the ATR structured catalyst were evaluated and optimized. The purification section, WGS and PrOx reactors, was also optimized in order to guarantee a CO-free renewable hydrogen production, as it can be observed in Figure 2 where very low CO concentration was obtained.

Acknowledgements
Support through the project SISCATCOM, partially funding by CDTI, is gratefully acknowledged

Sesión Posters 2
Miércoles 20/10/2021 Hora: 18:00h – 19:00h (Hall Paraninfo)

P-096
BIOMASS PRE-TREATMENT FOR IMPROVING ITS PHOTOCATALYTIC CONVERSION INTO VALUABLE PRODUCTS

Tema: T4. Transformación de hidrocarburos: petroleoquímica, biomasa y gas natural..

M. Bouchabou*, M.C. Roman-Martínez, M.A. Lillo-Ródenas.
MCMA Group, Department of Inorganic Chemistry and University Institute of Materials of Alicante (IUMA). Science Faculty. University of Alicante, Alicante, 03080, Spain.
E-mail: bm61@alu.ua.es

Biomass is an abundant, sustainable, and clean natural resource, with a high potential to partially replace the finite petroleum and fossil feedstock for the production of value-added chemicals and fuels. However, an efficient conversion process is still difficult to be achieved due to the complex nature of biomass. The mild and environmentally benign photocatalytic processes are becoming an interesting approach for lignocellulosic biomass transformation, but suitable pre-treatment processes are required for efficient degradation and conversion. The present work aims to study the pre-treatment of almond shells, as a model of lignocellulosic biomass, to improve its photocatalytic transformation and revalorization, using catalysts based on Ni/TiO_2.

After milling in an electric grinder, the sample was sieved (using an electromagnetic sieve shaker (CIPSA RP08 200/203)) to separate different size range fractions, and then, selected fractions of 1 mm size were further milled in a planetary ball mill (PM 200 Retsch). The sample, named MM, was submitted to chemical treatments with 0.44 M HCl and NaOH solutions, leading to MMAc and MMAlk samples, respectively.

Ni/TiO_2 photocatalyst (5 wt. % Ni (nominal)) was prepared by impregnation using an aqueous solution of $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ and the commercial P25 Degussa Aeroxide. The mixture was stirred for 2 h at room temperature and sonicated for 30 min and, after solvent removal (80°C, 24 h), the sample was treated in H_2 (60 mL/min) at 500 °C, 2 h. The photocatalyst was characterized by XRD and TEM. The photocatalytic tests were performed in a cylindrical reactor (Heraeus UV-RS-2) with a UV lamp (150 W, λmax=365 nm) coupled to a mass spectrometer (Omnistar GSD301 01, Pfeiffer Vacuum) in the following conditions: 5 g biomass (MM, MMAc and MMAlk), 20 mg catalyst, 500 ml water media, 30 mL/min He flow, for 5 h, under stirring. The main gaseous products continuously analyzed are H_2, CH_4, and CO_2. The liquid media was analysed at the end of the test to determine the total organic carbon (TOC-V CSN Shimadzu analyser). A blank test (without catalyst and without irradiation), as well as a photocatalytic water splitting test (without biomass), were also carried out.

Table 1 shows the obtained results. Negligible gases evolution is observed in the blank (test #1), while the water splitting one (test #2) shows a significant hydrogen evolution. There are important differences in the results of the photocatalytic tests carried out with samples MM, MMAc, and MMAlk, probably related both to the structure of the biomass and with the acidic/basic properties of the solution, which emphasizes the important role of the biomass pre-treatment. It can be pointed out the test carried out with MMAc (test #4), for which the formation of fuel gases (H_2 + CH_4) is the highest. On the other hand, with sample MMAlk (test #5) CO_2 is not generated and a high concentration of organic carbon in solution is found.

Table1. Photocatalytic activity results.

Test #	Catalyst	Biomass substrate	Illumination	H_2 generated (µmol)	CH_4 generated (µmol)	CO_2 generated (µmol)	H_2+ CH_4 generated (µmol)	TOC (mg/L)
1	**-**	MM	No	0.07	0.00	0.00	0.07	1063
2	**Ni/P25**	-	Yes	10.70	0.54	0.02	11.24	Not analyzed yet
3	**Ni/P25**	MM	Yes	1.30	4.33	34.45	5.63	Not analyzed yet
4	**Ni/P25**	MMAc	Yes	13.45	4.19	43.22	17.64	1418
5	**Ni/P25**	MMAlk	Yes	2.75	1.64	0.00	4.39	3130

Acknowledgments
The authors are grateful to the projects PROMETEO/2018/076 (GV/Feder), RTI2018-095291-B-I00 and VIGROB-136 (University of Alicante) for financial funding. M. Bouchabou thanks the Algerian government for a predoctoral scholarship.

P-097

SÍNTESIS DE ANHÍDRIDO MALEICO A PARTIR DE ÁCIDO LEVULÍNICO UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE HIERRO A PARTIR DE PRECURSORES FE-MOF MEDIANTE PROCESOS EN FLUJO CONTINUO

Tema: T4. Transformación de hidrocarburos: petroleoquímica, biomasa y gas natural.

M. Ronda Leal[1*], N. Lázaro[1*], A.A. Romero Reyes[1], R. Luque[1,2]
[1] *Departamento de Química Orgánica Universidad de Córdoba, Edificio Marie Curie (C-3), Campus de Rabanales, Ctra Nnal IV-A, Km 396, E14014 Córdoba, España.*
[2] *Peoples Friendship University of Russia (RUDN University), 6 Miklukho-Maklaya str.,117198 Moscow, Russia.*
q62rolem@uco.es

1. Introducción

En la última década, se ha incrementado la preocupación por el medio ambiente buscando procesos más ecológicos para la producción de productos químicos y combustibles, sobre todo después del creciente uso de los recursos fósiles no renovables y su agotamiento.
El anhídrido maleico es un compuesto químico muy versátil empleado para resinas, aditivo de alimentos, aceites y fármacos, además de como una alternativa a los combustibles fósiles. Actualmente se produce industrialmente a gran escala a partir de la oxidación del n-butano en fase gaseosa. Hasta el momento además su producción se ha llevado a cabo mediante catálisis homogénea. Por otro lado, el ácido levulínico es un derivado de la biomasa que puede jugar un papel muy importante en la industria química, se obtiene a partir de la celulosa mediante un proceso de hidrólisis catalizada por ácidos.
Los MOFs (Metal-Organic Frameworks) son polímeros de coordinación cristalinos y porosos formados por interacciones metal-ligando para formar estructuras de una o varias dimensiones. Se caracterizan por su cristalinidad, su porosidad (que implica una gran área externa) y las fuertes interacciones metal-ligando.
En este trabajo se ha estudiado la transformación del ácido levulínico a anhídrido maleico mediante una oxidación catalizada por óxidos metálicos obtenidos a partir de precursores Fe-MOF en flujo continuo.

2. Experimental

Se han sintetizado materiales catalíticos a partir de materiales con estructura tipo MOFs (Fe-MOFs) siguiendo diferentes métodos basados en la bibliografía, para de esta forma optimizar la reacción. Los catalizadores han sido sintetizados en un autoclave a 100ºC durante 24 h. Una vez han sido sintetizados, fueron secados en una estufa de secado al vacío y calcinados a 400ºC durante 2h para la obtención del óxido metálico final. A estos nuevos materiales se le realizaron diferentes técnicas de caracterización entre las que se incluyen rayos-X (antes y después de ser calcinados), porosimetría de adsorción-desorción de nitrógeno, espectroscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía electrónica de transmisión (TEM).
La reacción ha sido llevada a cabo en reactores de flujo continuo (H-Cube Flow Reactor y Phoenix Flow Reactor) bajo las condiciones experimentales siguientes: 200ºC, 0,5mL/min, usando acetato de etilo como disolvente, agua oxigenada como agente oxidante, ácido levulínico como reactivo y los catalizadores sintetizados anteriormente.

3. Resultados

La caracterización de los materiales sintetizados mediante rayos-X, tras calcinación, confirma la estructura típica cúbica centrada en las caras debida a la presencia del material Fe_3O_4 obtenido a partir de los precursores Fe-MOF. Ante estos resultados esperables, la actividad catalítica de los mismos se ha evaluado en la conversión del ácido levulínico a anhidrido maléico, obteniendo resultados iniciales prometedores que se espera puedan mejorar tras la optimización de las condiciones de reacción.

Agradecimientos
M. Ronda Leal agradece al MINECO por la financiación de un contrato asociado al proyecto PID2019-109953GB-100.

P-098

ACETALIZATION OF FURFURAL WITH 1,2-BUTANEDIOL OVER ALUMINUM PHOSPHATE CATALYSTS

Tema: T4. Transformación de hidrocarburos: petroleoquímica, biomasa y gas natural..

J. Ratthiwal[1*], N. Lazaro[2], P. Reubroycharoen[1], R. Luque[2]

[1] Program in Petrochemistry and Polymer Science, Faculty of Science and Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, 254 Phayathai Road, Wangmai, Pathumwan, Bangkok 10330, Thailand.
[2] Departamento de Química Orgánica Universidad de Córdoba, Edificio Marie Curie (C 3), Campus de Rabanales, Ctra Nnal IV-A, Km 396, E14014 Córdoba, Spain.

janejira.ra@gmail.com

Abstract
The climate change has become a main problem due to greenhouse gases emission from fossil fuel consumption of vehicles. Acetals are known as additive chemicals to improve fuel properties and reduce environment pollution. Acetalization of furfural with 1,2-butanediol over aluminum phosphate catalysts (APAl) can produce acetal. Aluminum and phosphate ratios of the catalysts were varied to study its effect to the reaction. The reactions were carried out with 150°C for 2 hours in a parallel reaction system, compared with flow reaction system under 100°C, 30 bar and feed flow rate of 0.1 mL/min. 1,4-dioxane was used as solvent for both of systems. The reactions with catalysts in both of parallel reaction system and flow reaction system gave acetal product named 2-(2-furyl)-4-ethyl-1,3-dioxolane with 100% selectivity. Moreover, APAl-95/5-A-773 catalyst catalyzed the reaction in parallel reaction system and surprisingly, it gave 90% furfural conversion. Remarkably, the reaction carried out with flow reaction system provided about 60% furfural conversion within 50 minutes of reaction time. On the other hand, the reaction without catalyst in the parallel reaction system did not give any product.

Experimental
Furfural,1,2-butanediol and 1,4-dioxanewith were mixed together and catalyst was added into the mixture. The acetalization was carried out in the parallel reaction system with temperature of 150°C under vigorous stirring for 800 rpm with magnetic stirrer. The reaction time was 2 hours. The solution was collected at 30, 60 and 120 minutes of reaction time by syringe. After that, the reaction mixtures were analyzed by GC-MS (5977B MSD) and GC-FID equipped with a HP-5 column.

For the flow reaction system using H-cube mini plus, the mixture of furfural, 1,2-butanediol and 1,4-dioxane was prepared. The catalyst was packed into a CatCart cartridge and placed in H-cube reactor. The 1,4-dioxane was fed through the system while the temperature, pressure and feed flow rate were set at 100°C, 30 bar and 0.1 mL/min, respectively. After that, the solution was pumped into the system when then temperature, pressure and feed flow rate were stable. The samples from outlet were collected every 10 minutes until 1 hour of reaction time and analyzed by GC-MS and GC-FID.

Results
Furfural acetalization with 1,2-butanediol using 1,4-dioxane as solvent over aluminum phosphate catalysts (APAl) in both of parallel and flow reaction system could effectively produce 2-(2-furyl)-4-ethyl-1,3-dioxolane which was one of acetals through the acid sites of catalysts. However, the reaction without catalyst was investigated and there was not any product occurred at first hour of reaction time. This result indicated that acid sites of catalysts played an important role to acetal production. Moreover, APAl catalysts provided 100% selectivity to 2-(2-furyl)-4-ethyl-1,3-dioxolane in both of parallel reaction system and flow reaction system.

The acidity of catalysts was increasing with Al concentration in the catalysts which affected to catalyst activity to the reaction and Al/P ratio was varied to 85/15, 90/10 and 95/5, respectively. In addition, the catalysts with Al/P ratio of 95/5 provided the best conversión of furfural of the reaction. Moreover, APAl-95/5-A-773 catalyst gave more than 90% of furfural conversion within 30 min of reaction time and kept the reaction stable for 2 hours. Meanwhile, the APAl-85/15-A-773 catalyst was tested for acetalization of furfural with 1,2-butanediol using 1,4-dioxane as solvent at 150°C for 2 hours in flow reaction system. The percentage of furfural conversion was rising from 0 to 58 within 50 minutes.

Acknowledgement
J. Ratthiwal would like to thank the Science Achievement Scholarship of Thailand (SAST) for financial support.

P-099

HIDROGENACIÓN DE ÁCIDO LEVULÍNICO A GAMMA-VALEROLACTONA ASISTIDO POR CATALIZADORES DE RU SOPORTADOS EN FASE ACUOSA

Tema: T4. Transformación de hidrocarburos: petroleoquímica, biomasa y gas natural.

M. Montaña[1,2], M. S. Leguizamón Aparicio[1], J. J. Musci[3], M. L. Barbelli[1], L. Mendez, H. P. Bideberripe[1], E. Rodríguez-Aguado[4], J.A. Cecilia[4], I.D. Lick[1], E. Rodríguez-Castellón[4*], M. L. Casella[1]

1CINDECA(CONICET-UNLP-CIC), Depto. de Qca, FCE, UNLP, Calle 47 N° 257, La Plata 1900, Argentina. 2Depto. de Ing. Qca, FI, UNLP, Calle 1 y 47 La Plata, 1900, Argentina. 3CITNOBA, CONICET y Universidad Nacional del Noroeste de la Provincia de Buenos Aires, Junín, 6000, Argentina. 4Depto. de Química Inorgánica Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, 29071 Málaga, España.

castellon@uma.es

En los últimos años, debido a la problemática del cambio climático y la disminución de las fuentes de combustibles fósiles, el interés científico-tecnológico se ha dirigido al desarrollo de nuevas estrategias para la conversión de biomasa en productos de alto valor agregado como así también de diversas plataformas químicas. Una importante plataforma química es el ácido levulínico (AL), que puede convertirse en γ-valerolactona (GVL). La GVL es un producto que encuentra aplicación como combustible líquido, aditivo alimenticio y disolvente no tóxico, entre otras. En este trabajo, se estudia la obtención de GVL por medio de la hidrogenación de AL en fase acuosa, asistida con catalizadores metálicos de rutenio soportado.

Para la preparación del soporte Z-A, zirconia-alúmina al 15% en peso, se utilizó el método sol-gel. Se disolvió la sal $ZrOCl_2.8H_2O$ sobre una suspensión agitada de alúmina en agua calidad Milli-Q. Luego se formó un hidrogel mediante el agregado gota a gota de una disolución de NH_3 (1M) hasta obtener pH=10 en agitación constante. La mezcla se envejeció durante 7 días. El precipitado blanco obtenido se filtró y se lavó con agua destilada. Finalmente, el sólido obtenido se secó en estufa por 24 h a 105 °C. El soporte Z-A se calcinó a 600°C durante 2 h. Los catalizadores de Ru soportado se prepararon utilizando la técnica de impregnación húmeda para obtener contenidos de Ru de 0,5; 1,5 y 3%p/p. Los catalizadores se redujeron con H_2 a 300°C durante 2 h para obtener la fase activa. Además, se prepararon catalizadores sobre otros soportes (alúmina, carbón y zirconia fosfatada/alúmina) con fines comparativos. Todos los sistemas catalíticos se analizaron por DRX, TEM, HR-STEM, TPR y XPS. La reacción de hidrogenación se llevó a cabo en un reactor batch en fase acuosa. Los productos de la reacción se analizaron por HPLC y cromatografía gaseosa. Se estudió el efecto de diferentes variables sobre la conversión para el catalizador Ru/Z-A: temperatura, presión, concentración de rutenio y masa de catalizador. Los resultados obtenidos en condiciones medias de reacción indican que el catalizador que presenta mayor velocidad inicial, mayor conversión y mayor selectividad es el Ru(3)/Z-A (Tabla 1).

Tabla 1: Influencia de la concentración de Rutenio en la conversión de AL y selectividad hacia GVL

Catalizador	Dispersión (%)	D(nm)	Conversión (%)	Selectividad a GVL (%)	r^0 (mmol/gRu*s)
Ru(0,5)/Z-A	-	-	70	99	8,6
Ru(1,5)/Z-A	-	-	97	99	16
Ru(3)/Z-A	64	1,42	99	99,9	19
Ru(3)/A	32	2,85	97	99,9	16
Ru(3)/ZP-A	30	3,08	99	99	9,6
Ru(3)/C	82	1,12	97	99,9	6,8

Condiciones de reacción: 0, 1 g de catalizador T: 120 ºC; P: 30 bar H_2; Tiempo:1h de reacción.

La actividad de los catalizadores está condicionada por la carga de Rutenio, a mayor carga mayor conversión, así como la influencia del soporte que se manifiesta en la dispersión metálica y el tamaño de las partículas de rutenio soportadas. El catalizador Ru(3)/Z-A, que presenta el mejor comportamiento catalítico, presenta buena dispersión y partículas, cuyo tamaño promedio es de 1,42 nm. Una disminución del tamaño de las partículas podría conducir a una menor disponibilidad de las mismas y, consecuentemente, a una menor actividad catalítica. La especie predominante en la superficie es Ru(0), según resultados de XPS, especie que facilita la ruptura de los enlaces para la conversión de AL en GVL. Además, se estudió la estabilidad del catalizador Ru(3)/Z-A, el cual mantiene actividad y selectividad después de tres ciclos de reacción.

Agradecimientos:
Los autores agradecen el financiamiento de CONICET, UNLP y UNNOBA de Argentina, AUIP y al Proyecto RTI2018-099668-BC22 del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades y fondos FEDER.

P-100

LICUEFACCIÓN HIDROTERMAL ASISTIDA PARA RENDIMIENTO Y FLEXIBILIDAD DE LA MATERIA PRIMA EN LA PRODUCCIÓN MEJORADA DE BIOCRUDOS

Tema: T4. Transformación de hidrocarburos: petroleoquímica, biomasa y gas natural.

Carlos A. Moreira-Mendoza[1,2] **S. Molina-Ramírez**[1], **M. Cortés-Reyes**[1], **C. Herrera Delgado**[1], **M. A. Larrubia Vargas**[1], **L. J. Alemany Arrebola**[1]
1 Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias. Universidad de Málaga. Málaga. España
2 Facultad de Ciencias Matemática, Física y Química. Universidad Técnica de Manabí. Ecuador
luijo@uma.es

Esta contribución se enmarca en el proyecto que se desarrolla en el Grupo de Investigación PROCAT-UMA sobre *Desarrollo y Despliegue de tecnologías bajas en carbono en el sector del transporte: Valorización de residuos en biocombustibles de forma rentable y sostenible* y se centra en el estudio de procesos sostenibles de conversión de residuos biogénicos concentrados (lodos de depuradoras de aguas residuales, biomasa 3G y residuos sólidos municipales) de bajo valor, procedentes de la actividad urbana con el fin de obtener biocarburantes. Se pretende evaluar una amplia gama de materias primas de origen biomásico en una escala que coincide con la disponibilidad, en algunos casos infrautilizada, para la producción de biocombustibles y el refinado y mejora de los biocrudos intermedios producidos. Para ello, se plantea una estrategia, mediante la combinación de tecnologías convergentes, orientada a una eficiente conversión de biomasa en biocombustibles líquidos.

Esta contribución es un resumen del proyecto de Tesis sobre aprovechamiento del potencial energético de residuos biogénicos húmedos para la producción sostenible de combustibles en la que se aborda la optimización de la producción de biocrudo mediante *Hidrolicuefacción (HTL)* que reside en su gran flexibilidad hacia la materia prima, ya que es capaz de tratar una gran cantidad de sustratos orgánicos diferentes, que van desde biomasa residual seca a húmeda, y el uso de agua como medio de reacción junto con la producción de combustibles mediante mejora catalítica a través de reacciones en tándem.

Los ensayos de *licuefacción hidrotermal* (HTL) y simulación validada con datos experimentales para distintos biosólidos identificados y caracterizados para su potencial valorización químico-energética como materia prima alternativa-renovable, se realizaron en un reactor a presión Parr 4842 con una capacidad de 600 cm^3 en condiciones de agua subcrítica resultando esta etapa muy ventajosa en comparación con todos los demás procesos termoquímicos porque no requiere ningún secado preliminar con una carga de biomasa que debe estar por encima del 10% en peso, temperatura de licuefacción entre 200 y 350ºC, con una presión autógena de 5 a 10 MPa y tiempos de residencia próximos a una hora, ya que tiempos superiores conducen a la formación de coque y la gasificación parcial de componentes lo que reduce el rendimiento a biocrudo.

Al analizar los resultados del proceso de HTL de los biocrudos, de lodos de depuradora, de biomasa de algas y de algunos biosólidos lignocelulósicos, se ha comprobado que las características/limitaciones de los biocrudos dan como resultado diferencias en los valores de rendimiento y composición y necesidad posterior de eliminación de heteroátomos; siendo la composición de la biosólidos de partida uno de los factores que más contribuye a la naturaleza del biocrudo obtenido que varían según el contenido en orden decreciente: lípido> proteína> carbohidrato> lignina. Los biocrudos presentan un alto contenido de oxígeno (además de heteroátomos como N y S) lo que conduce a un poder calorífico menor y una mayor corrosividad, viscosidad y acidez, por lo que se necesita una profunda hidrodesoxigenación en esta primera etapa de licuefacción para estabilización de los biocrudos.

Se aborda, por tanto, el empleo de distintos donantes de hidrógeno en el proceso de HTL, de tal manera que se analiza la *licuefacción hidrotermal catalítica asistida en una sola etapa*, empleando alcoholes (de cadena corta, como disolvente y especialmente donante de hidrógeno y catalizador Ni-Pt) para la hidrogenación catalítica *in situ* a través del reformado en fase líquida, que favorecen las reacciones de hidrodesoxigenación y aromatización mejorando rendimientos, calidad y manejabilidad del biocrudo producido.

Este trabajo permitirá plantear una solución técnica y la evaluación del comportamiento de biomasas infrautilizadas de distinto origen mediante los procesos combinados de *Licuefacción hidrotermal asistida* (HTL) y el *Catalytic Upgrading* (CAT-UP) del biocrudo estabilizado; en los que, para esta segunda etapa, se está desarrollando un sistema catalítico bifuncional en tándem (Ru+ Ni-M) para

la hidrogenación+craqueo+isomerización, con la que se puede producir un biocombustible-directo con propiedades técnicas y apropiado para el transporte.

Agradecimientos
SMR agradece la Beca Predoctoral del Ministerio de Economía y Competitividad (PRE-2018-086107)

P-101

HIDRODESOXIGENACION DEL ÁCIDO LEVULINICO A GAMMA VALEROLACTONA CON CATALIZADORES DE RUTENIO SOPORTADOS EN MATERIALES CARBONOSOS

Tema: T4. Transformación de hidrocarburos: petroleoquímica, biomasa y gas natural..

Ch. E. Bounoukta[1,2], S. Ivanova[1], F. Ammari[2], M.A. Centeno[1], J.A. Odriozola[1]
1 Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla y Departamento de Quimica Inorgánica, Centro Mixto Universidad de Sevilla-CSIC, Avda. Américo Vespucio 49, 41092 Sevilla, España
2 Laboratoire de Génie des Procédés Chimiques- LGPC, Département de Génie des Procédés, Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas Setif-1,19000 Setif, Algeria.
svetlana@icmse.csic.es, sivanova@us.es

Uno de los componentes clave producido por procesos de biorrefineria es el ácido levulínico (LA) debido a su amplio espectro de aplicaciones y disponibilidad. Así por ejemplo, éste ácido se puede hidrodesoxigenar (HDO) para producir gamma-valerolactona (GVL), compuesto que puede usarse directamente como disolvente polar aprótico o aditivo/intermedio para la obtención de biocombustibles. Para este proceso los catalizadores basados en rutenio han sido descritos como los más prometedores debido a la capacidad de este metal de adsorber y disociar tanto hidrogeno como el agua. Por todo ello, el objetivo principal de este trabajo es analizar la influencia del soporte en la respuesta catalítica del rutenio en la reacción de HDO del ácido levulínico hacia GVL.
Se prepararon cuatro biocarbones a partir de biomasa residual (tallos de algodón) y sus características y actividad se compararon con la de dos muestras carbonosas comerciales, una de carbón activo, AC (Darco) y otra de nanofibras de carbono (CNF). Los biocarbones se obtuvieron por pirolisis (700ºC en CO_2) de los tallos de algodón previamente molidos, sin más tratamiento (C_{cotton}) o tratados con ácido nítrico ($C_{H\ cotton}$) y ácido nítrico y cloruro de zinc ($C_{Zn\ cotton}$ y $C_{H\ Zn\ cotton}$). Sobre estos soportes se prepararon por impregnación catalizadores de 1%p/p de rutenio. La reacción catalítica de HDO, se llevó a cabo, en un reactor Parr de 50 ml a temperatura constante (100 ºC) y 10 bares de presión de hidrogeno, durante 120 min, usando 10 mg de catalizador y bajo agitación continua (600 rpm).
Se adjuntan algunas características estructurales y texturales de los catalizadores en la Tabla 1.

Tabla 1. Características y actividad catalítica de la serie de catalizadores

Muestra	Lc, nm (DRX)	Ru, nm (TEM)	BET, $m^2.g^{-1}$	I(D)/I(G) (Raman)	Relación C/H – O/C	Dispersión, Ru, %	Conversion LA, %	Rendimiento GVL, %
Ru/C $_{cotton}$	12	-	482	0.98	49.7-0.73	-	46	29
Ru/C $_{H\ cotton}$	13	7.1	629	0.92	33.6-0.2	31	62	51
Ru/C $_{Zn\ cotton}$	15	3.1	1351	1	33.4-0.6	69	92	86
Ru/C $_{H\ Zn\ cotton}$	12	2.5	1518	0.95	53.7-0.2	84	96	92
Ru/AC	13	3.9	928	1.2	143.9-0.2	55	87	83
Ru/NCF	9.4	4.1	160	0.88	110.2-0.1	53	29	14

En general, los tratamientos de la biomasa residual antes de pirolisis no modifican el tamaño de los cristalitos del carbón producido, ni la población de sus defectos en superficie, como se desprende de los similares valores obtenidos para los parámetros Lc y las relaciones Raman I(D)/I(G). Sin embargo, estos tratamientos sí parecen influir en la distribución de la porosidad (meso/micro) y la superficie específica (BET). La activación con cloruro de zinc aumenta la superficie al igual que el tratamiento con ácido nítrico usado para eliminar los componentes minerales presentes en la biomasa residual.
En cuanto a los catalizadores basados en carbón activo comercial, sus características se parecen a las de los carbones sintetizados. Por lo contrario, la muestra preparada con nanofibras de carbono muestra un tamaño y distribución de porosidad bien diferente, debido a la organización particular de la estructura. Se puede establecer una relación entre el área superficial de los soportes y el tamaño y dispersión de rutenio resultante, de forma que a mayor área superficial, menor el tamaño y mayor la dispersión del rutenio. La disponibilidad de estos sitios activos se refleja también en la actividad catalítica. La mayor superficie disponible del soporte ayuda a la dispersión del metal y aumenta la conversión de LA y el rendimiento de GVL. Otro factor de importancia parece ser la hidrofilicidad/hidrofobicidad del soporte. Los sólidos con una mayor hidrofobicidad, como el CNF, resultan en catalizadores poco activos para la reacción de HDO indicando que la adsorción de reactivos y/o productos viene ayudada por el soporte.

En este estudio se pone de manifiesto que los catalizadores de Ru soportados en los biocarbones generados a partir de la biomasa residual presentan un rendimiento y selectividad de GVL moderado/altos a baja presión de hidrógeno y carga de rutenio. Las propiedades texturales iniciales del soporte juegan un papel determinante en el tamaño de partícula final de rutenio y en consecuencia en la actividad catalítica en el HDO de ácido levulinico. La presencia de la carga mineral en la biomasa y el carácter hidrofóbico del carbón, son factores limitantes para una buena dispersión de rutenio y pueden facilitar también el sintering de los sitios activos y la perdida de actividad durante ciclos catalíticos repetitivos, suponiendo por tanto un factor negativo en la reusabilidad y vida del catalizador.

P-102

SISTEMAS CATALÍTICOS FUNCIONALIZADOS BASADOS EN CO/TIO$_2$ PARA LA SÍNTESIS DE FISCHER-TROPSCH

Tema: T4. Transformación de hidrocarburos: petroleoquímica, biomasa y gas natural..

F.J. Platero[1], A. López-Martín, J.P. Holgado, G. Colón[1], A. Caballero[1]
[1]*Instituto de Ciencias de los Materiales de Sevilla. Centro Mixto CSIC-US. Américo Vespucio 49. 41092, Sevilla. España.*
* francisco.platero@icmse.csic.es

La síntesis de Fischer-Tropsch (FT) tiene como objetivo convertir catalíticamente el gas de síntesis, derivado del gas natural, carbón u otras materias carbonosas, en hidrocarburos superiores. Esta reacción ha sido extensamente estudiada, describiéndose en la literatura como la naturaleza, estructura y tipo de soporte, así como el metal activo y los promotores utilizados, tienen una gran influencia en la actividad y selectividad del catalizador. En el presente trabajo se llevó a cabo la preparación de una serie de sistemas catalíticos basados en Co/TiO_2, con el fin de estudiar la influencia de la funcionalización del soporte en la selectividad y actividad catalítica. Para la preparación se disolvió el soporte de TiO_2 en hexano, se añadió APTES como agente funcionalizante y tras mantenerse 12 h a 80ºC en agitación, se añadió como precursor de la fase activa una disolución de $Co(NO_3)_2$, manteniéndose 1h adicional a 80ºC en agitación. Por último, se filtró y el sólido obtenido se calcinó a 400ºC durante 1h. La reactividad de estos sistemas catalíticos en la reacción de FT fue estudiada en un reactor tubular de lecho fijo a 10 bares de presión y analizando la corriente gaseosa de productos mediante cromatografía de gases. El catalizador se redujo en flujo de H_2 a 400ºC durante 15h y posteriormente se llevó a condiciones de reacción, 260ºC, 1.0Mpa, H_2/CO = 2. Las propiedades fisicoquímicas más relevantes se determinaron mediante diversas técnicas de caracterización superficiales y estructurales, incluyendo TPR, XRD, STEM, XPS, IR o fisisorción, con el objeto de correlacionar dichas propiedades con la actividad catalítica.

A partir de los datos obtenidos en XRD pudo comprobarse que la estructura cristalina del soporte no se ve afectada por el proceso de funcionalización. Sin embargo, si se ha observado un aumento de la superficie BET, como consecuencia del anclaje de los grupos SiO_2 a la superficie del soporte de TiO_2. El perfil de reducción obtenido por TPR no presentó diferencias notables entre las muestras impregnadas y las tratadas con APTES, tras la calcinación. El análisis mediante HAADF (Figura 1), reveló una mayor dispersión de la fase metálica en las muestras funcionalizadas.

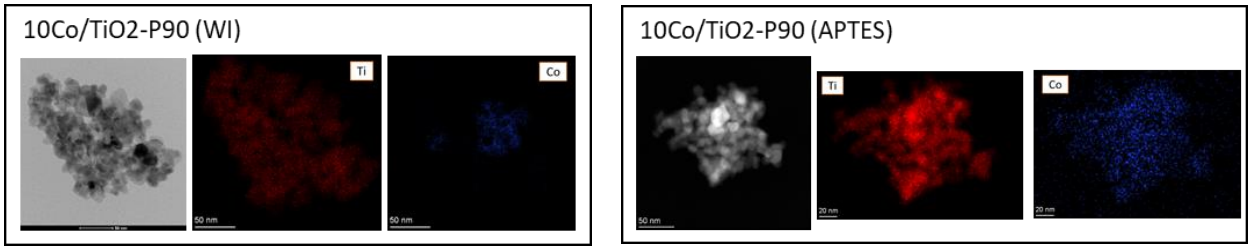


Figura 1. Imágenes TEM y mapa EDX de Co y Ti para los sistemas de Co/TiO2 impregnados y funcionalizados.

En la tabla 1 se muestran los resultados de reactividad. Se observa como los sistemas catalíticos de cobalto preparados por impregnación presentan una muy baja actividad catalítica, lo que puede estar relacionado con la interacción metal-soporte conocida como efecto SMSI. Por el contrario, los catalizadores funcionalizados presentaron conversiones elevadas, sobre todo en los sistemas de TiO_2-P25. En estos casos, la distribución de productos presentó una selectividad parecida a hidrocarburos ligeros en ambos soportes TiO_2-P25 y TiO_2-P90, aunque más elevada a hidrocarburos pesados en el caso de las muestras de TiO_2-P90.

Tabla 1
Actividad y distribución de productos obtenida en el pseudo-estado estacionario para los catalizadores Co/TiO_2 y CoRu/TiO_2. Condiciones de reacción: T = 260ºC, P = 1.0 MPa, H_2/CO = 2.

Catalizador	Conversión (%)	Selectividad (%)			
		CH_4	C2-C4	C5+	CO_2
10%Co/TiO_2-P25 (WI)	4	20	30	45	5
10%Co/TiO_2-P25 (APTES)	61	37	28	32	3
10%Co/TiO_2-P90 (WI)	0.5	-	-	-	-
10%Co/TiO_2-P90 (APTES)	14	28	25	46	1

P-103

VALORIZACIÓN DEL GLICEROL EN FASE ACUOSA CON CATALIZADORES DE NI: EFECTO DE LA COMPOSICIÓN DEL SOPORTE CE-ZR

Tema: T4. Transformación de hidrocarburos: petroleoquímica, biomasa y gas natural.

N. Vera-Hincapie[1], J. L. Ayastuy[1], U. Iriarte-Velasco[2], M. A. Gutiérrez-Ortiz[1]
1 Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco UPV/EHU, Barrio Sarriena, s/n, 48940 Leioa, Bizkaia.
2 Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Farmacia, Universidad del País Vasco UPV/EHU, Paseo de la Universidad 7, 01006 Vitoria, Álava
Norberto.vera@ehu.eus

El glicerol es una de las moléculas de la biomasa más prometedoras para progresar en el concepto de biorefinería para obtener combustibles y productos químicos de forma sostenible. El Ni es uno de los metales catalíticos más eficaces para la conversión catalítica de la biomasa. En este trabajo se han sintetizado 4 catalizadores basados en Ni, con una carga total del 10% (en masa). Dos de ellos se han preparado por impregnación sobre los soportes $Ce_{0.85}Zr_{0.15}O_2$ y $Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$ (Ni/85CeZr y Ni/15CeZr) y otros dos, por coprecipitación (Ni85CeZr y Ni15CeZr). Los materiales se han caracterizado con varias técnicas para determinar sus propiedades físico-químicas, tanto en fresco como después de reacción.

El test catalítico se realizó en un reactor de lecho fijo a 235 °C y 35 bar, con una disolución acuosa con 10% de glicerol, y con una velocidad espacial de 12 h^{-1}. Tras separar las fases, el gas se ha analizado en continuo (μGC), y el producto líquido ha sido analizado a posteriori (TOC, GC-FID y UHPLC).

Las propiedades fisicoquímicas, en función de la relación Ce/Zr, se muestran en la Tabla 1. En los catalizadores másicos el tamaño de NiO es mayor que en los impregnados, pero tras reducción, ofrecen mayor dispersión. Según la Figura 1, los catalizadores másicos son mucho más activos (tanto en X_{gli} como en X_{gas}) que los soportados (máxima X_{gli} = 64%, X_{gas} = 19%, con Ni15CeZr). Este resultado se debe, principalmente, a un anclaje más fuerte del Ni en el material, lo que conlleva a una estabilidad mayor.

Tabla 1. Características texturales de los materiales frescos y después de reacción.
*: en fresco; ** usado; n.d: No analizado.

Catalizador	S_{BET} (m^2/g)		d_{poro} (nm)	d_{NiO} * (nm)	d_{Ni^0} ** (nm)	Acidez ($mmol_{NH3}/m^2$)(×10^3)
	Fresco	Usado				
Ni/85CeZr	96	71	4,2	17	36	0.61
Ni/15CeZr	96	106	5,4	12	40	1.4
Ni85CeZr	109	118	14,1	n.a.	n.a.	1.6
Ni15CeZr	182	212	10,5	8	28	1.1

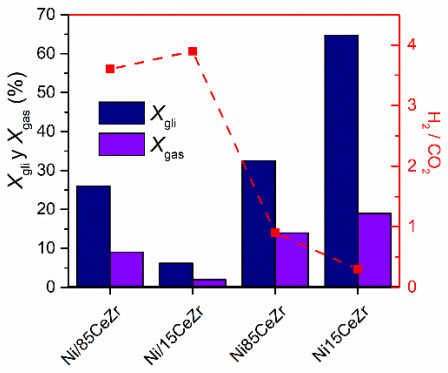


Figura 1. Comportamiento catalítico en el reformado acuoso de glicerol. Datos a 3h TOS.

Con respecto a los productos líquidos, los catalizadores soportados principalmente producen etilenglicol e hidroxiacetona, mientras los catalizadores másicos producen propilenglicol y 2-propanol. Esto indica que el H_2 producido por APR se consume *in-situ* en la hidrogenación, como confirma la menor relación H_2/CO_2 en el producto gas de los catalizadores másicos. La diferencia en la distribución de los productos líquidos entre Ni/85CeZr y Ni85CeZr se debe a la diferente densidad de sitios ácidos; sin embargo, la diferencia entre Ni/15CeZr y Ni15CeZr se debe a la diferente fortaleza de éstos.

Los cataizadores se desactivan, por dos razones, como son la sinterización del Ni^0, y cambios en la morfología del soporte, ya que se forma $CeCO_3OH$ como consecuencia de las condiciones

hidrotérmicas. El catalizador másico Ni15CeZr es el más estable de todos, gracias a su menor contenido en Ce.

Agradecimientos
Este trabajo ha sido financiado por el MINECO (PID2019-106692EB-I00). NVH agradece al MINECO por su ayuda FPI (BES-2017-081580). Los autores quieren agradecer el soporte técnico ofrecido por SGIker de la UPV/EH

SECAT 2021
Nuevos Retos de la Catálisis en Química, Medio ambiente y Energía
VALENCIA
18-20 OCTUBRE 2021

P-104

COMPARISON BETWEEN DIFFERENT SUPPORTS IN PTPD CATALYSTS FOR VGO HYDROCRACKING

Tema: T4. Transformación de hidrocarburos: petroleoquímica, biomasa y gas natural.

S. Rodríguez[1], D. Trueba[1], I. Crespo[1], R. Palos[1], J. Rodríguez-Mirasol[2], J. M. Arandes[1], A. Gutiérrez[1]

1 Department of Chemical Engineering, University of the Basque Country UPV/EHU, PO Box 644, 48080 Bilbao
2 Department of Chemical Engineering, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, c/Doctor Ortiz Ramos s/n, 29071 Málaga
suni.rodriguez@ehu.eus

Over the past few years, the refineries have started renovating themselves. That is a consequence of the progressive decrease in the quality of crude oil, the increase in fuel quality requirements by environmental legislation, and the increasing fuel demand. This, together with the high consumption of plastic in developed countries, and the growing consumption in developing ones, has led to the urgent necessity of looking for ways to reduce plastic wastes and optimize fuel production. Some of the most attractive mechanisms are thermo-chemical ones, i.e., pyrolysis and gasification. This study is a first step in fuel production from the blend of fast pyrolysis waxes and VGO. PtPd catalysts good performance in VGO hydrocracking has been observed in previous work in the group. This study focuses on meeting the most appropriate option among various supports for PtPd catalysts to improve the naphtha and LCO yields, which can be blended with the gasoline and diesel pool, in the hydrocracking of heavy vacuum gas oil (VGO).

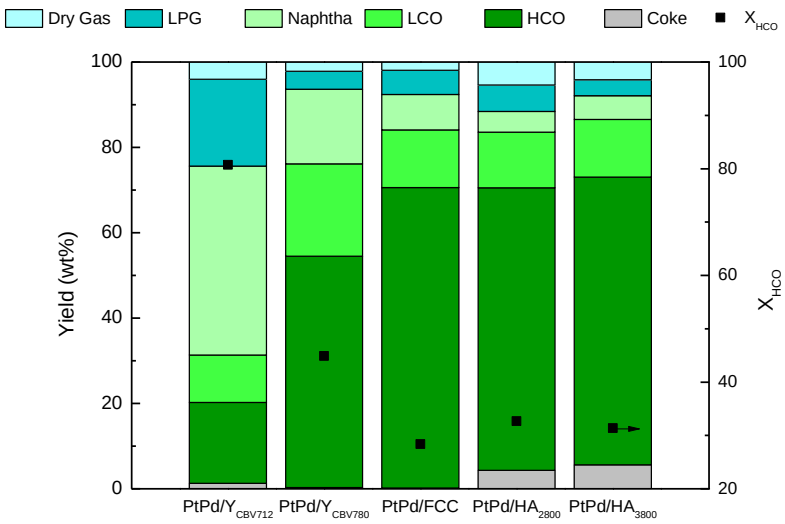


Figure 6: Product distribution in lumps for the tested catalysts.

For this purpose, a 0.8 wt% S and 0.5 wt% N VGO (98.31 wt% HCO) has been used. Being gas and coke the not-desired products and the HCO the fraction that has not reacted, minimizing these three lumps is fundamental, being more important to minimize the gas and coke ones. The catalysts tested in this work are: PtPd/Y (CBV 712), PtPd/Y (CBV 780), PtPd/FCC, PtPd/HA2800 and PtPd/HA3800. The supports are two Y zeolites, FCC regenerated catalyst and two activated carbons acidified with phosphoric acid. The main differences between these supports are acidity and porosity. These properties have a great impact in their hydrocracking performance. Zeolites supports have high acidity and high micropore volume, promoting hydrocracking reactions of heavy compounds. Both zeolites used in this work are differentiated mainly by the Si/Al ratio (CBV 712 → Si/Al = 12; CBV 780 → Si/Al = 80). This characteristic provides them a difference in their acidities (the lower Si/Al ratio, the more acidic). The runs have been conducted in a semi-batch reactor at 420 °C, 80 bar, 1300 rpm, catalyst to oil mass ratio 0.1 g_{cat} g_{charge}^{-1}, and 2 h of reaction time. In Figure 1 it could be seen the better hydrocracking performance of the more acidic zeolite over the less acidic one. The regenerated FCC catalyst as catalyst support has low acidity, as well as the phosphate-activated carbons. These three catalysts have a similar hydrocracking performance, being activated-carbon catalysts more conducive to condensation reactions. This behavior lends to a higher coke yield. The composition of the naphtha lump has been analyzed too. The most aromatic naphthas have been obtained from both phosphate-activated-carbon-based catalysts. The most equilibrated composition has been obtained from PtPd/Y_{CBV780}, having similar

proportion of n-paraffins, i-paraffins, naphthenes and aromatics. Olefins are not easily found in VGO hydrocracking due to its quickly saturation into i-paraffins. As conclusion, despite not having the best HCO conversion, $PtPd/Y_{CBV780}$ could be the best option since it has low gas and coke yield and an equilibrated naphtha composition.

This work has been carried out with the financial support of the Ministry of Science, Innovation and Universities (MICIU) of the Spanish Government (Grant RTI2018-096981-B-I00), the European Union's ERDF funds and Horizon 2020 research and innovation program under the Marie Skłodowska-Curie Actions (Grant 823745), and the Basque Government (Grant IT1218-19).

P-105

HIDROGENÓLISIS DE GLICEROL CON H_2 GENERADO *IN-SITU* SOBRE CATALIZADORES $COAL_2O_4$ DOPADOS CON CE

Tema: T4. Transformación de hidrocarburos: petroleoquímica, biomasa y gas natural.

A.J. Reynoso[1], U. Iriarte-Velasco[2], M.A. Gutiérrez-Ortiz[1], J.L. Ayastuy[1].
1 Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Sarriena S/N 48940 Leioa, España.
2 Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Farmacia, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Paseo de la Universidad, 7 01006 Vitoria-Gasteiz, España.
albertojose.reynoso@ehu.eus

El glicerol, producto de la biomasa, es una molécula atractiva y flexible para una posterior derivatización química. Varios compuestos químicos de alto valor añadido, con una relación O/C < 1, actualmente producidos a partir de recursos fósiles, pueden ser obtenidos vía hidrogenólisis catalítica, impulsando el concepto de biorefinería. En este trabajo se investigan catalizadores eficaces para la hidrogenólisis del glicerol con el H_2 producido *in-situ* vía Reformado en fase Acuosa (APR) del glicerol.

Se ha sintetizado por coprecipitación una serie de catalizadores basados en aluminato de cobalto (relación molar Co/Al = 0,625) dopados con cerio (% en peso de Ce=0; 0,3; 2,1). Los catalizadores han sido caracterizados tanto en fresco, tras reducción, y post-reacción mediante ICP, fisisorción de N_2, XRD, H_2-TPR, TPD-NH_3/CO_2, Raman, XPS y otras técnicas espectroscópicas. Los ensayos catalíticos se han realizado en un reactor tubular de lecho fijo, de flujo ascendente, alimentado una disolución acuosa de glicerol al 10%. Las reacciones se han llevado a cabo a 2 condiciones de presión/temperatura (35 bar/235 °C y 50 bar/260 °C) y con un WHSV de 24,5 h^{-1}.

En los catalizadores dopados con cerio aumenta S_{BET} (16-30%) y el volumen de poros. Además, los difractogramas XRD indican un incremento del tamaño del cristalito de la espinela. Con la adición de Ce aumentan la acidez y la basicidad, aumentando la relación entre centros ácidos/básicos. Asimismo, el dopaje con Ce aumenta la conversión en la isomerización de 3,3-dimetil-1-buteno, lo que sugiere un aumento en la contribución de los centros ácidos Brønsted.

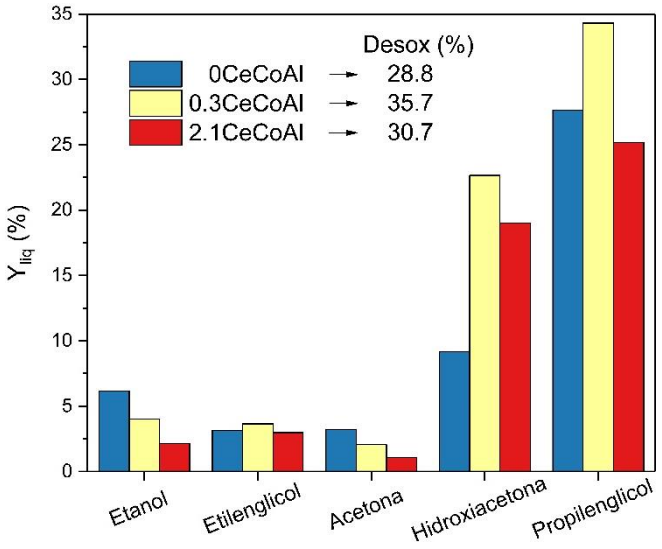


Figura 1. Rendimiento a productos líquidos (3 h TOS) a 260 °C/50 bar. *Desox: Ratio de desoxigenación (O en productos líquidos/O en la alimentación).

La conversión total de glicerol (X_{gli}) disminuye con el aumento del contenido de Ce. Por ejemplo, a 3 h de reacción X_{gli} fue 97% para 0CeCoAl, 60% para 0.3CeCoAl y 55% con el catalizador 2.1CeCoAl. Sin embargo, se obtiene mayor selectividad a productos líquidos.

En términos de rendimiento a compuestos líquidos (Y_{liq}, Figura 1), predominan los compuesto C3 en relación a los productos C2 (etanol y etilenglicol). El catalizador con 0.3% de Ce presenta los mejores resultados con miras a la obtención de propilenglicol e hidroxiacetona, como lo demuestra el mayor grado de desoxigenación (35,7%) obtenido.

Los catalizadores sintetizados en este trabajo son activos para la hidrogenólisis del glicerol con H_2 producido *in-situ*. La presencia de Ce favorece la ruta de deshidratación, incluso en condiciones en las que los catalizadores basados en aluminato de cobalto habían mostrado una mayor actividad de deshidrogenación. Este comportamiento catalítico puede atribuirse al aumento de la relación entre densidades de centros ácidos/básicos de los catalizadores dopados con Ce.

Agradecimientos

Los autores agradecen a Mineco (PID2019-106692EB-I00) y FEDER por la ayuda económica y a SGIker de la UPV/EHU por el soporte técnico.

P-106

VALORIZACIÓN DE PETS MEDIANTE HIDROCRAQUEO CONJUNTO CON GASOIL DE VACÍO

Tema: T4. Transformación de hidrocarburos: petroleoquímica, biomasa y gas natural.

D. Trueba, S. Rodríguez, I. Crespo, R. Palos, A. Gutiérrez, J.M. Arandes
Departamento de Ingeniería Química, Universidad del País Vasco UPV/EHU, PO Box 644, 48080 Bilbao, Spain.
juandavid.trueba@ehu.eus

Se ha estudiado la co-alimentación de polietilenotereftalato (PET) con distintos orígenes (virgen, comercial y post-consumo, nombrados como VIR, COM y PC, respectivamente) con gasoil de vacío (VGO) en un reactor semicontinuo de hidrocraqueo. Las reacciones se han llevado a cabo a 420 ºC, 80 bar, 1300 rpm, durante 2 h, con una relación plástico/VGO de 10 % en masa y empleando un catalizador de Pt-Pd soportado sobre zeolita Y, con una relación catalizador/alimentación de 10 % en masa y un caudal constante de H_2 de 100 mL min^{-1}.

La distribución de productos, cuyos rendimientos se muestran en la Figura 1, indica una clara influencia del tipo de polímero sobre dicha distribución. Esto se observa en una disminución del rendimiento de las fracciones nafta y LCO (*light cycle oil*) al pasar de polímero virgen al comercial y al de post-consumo.

Igualmente, el rendimiento de LPG (C_3-C_4) disminuye al pasar del PET VIR al COM y al PC, mientras que el VIR es el que presenta un menor rendimiento a gases secos, DG (C_1-C_2). Esta evolución del LPG y los gases secos se puede relacionar con un tamaño molecular de polímero más pequeño, ya que además este comportamiento es paralelo a una mayor conversión de plástico para los COM/VGO y PC/VGO.

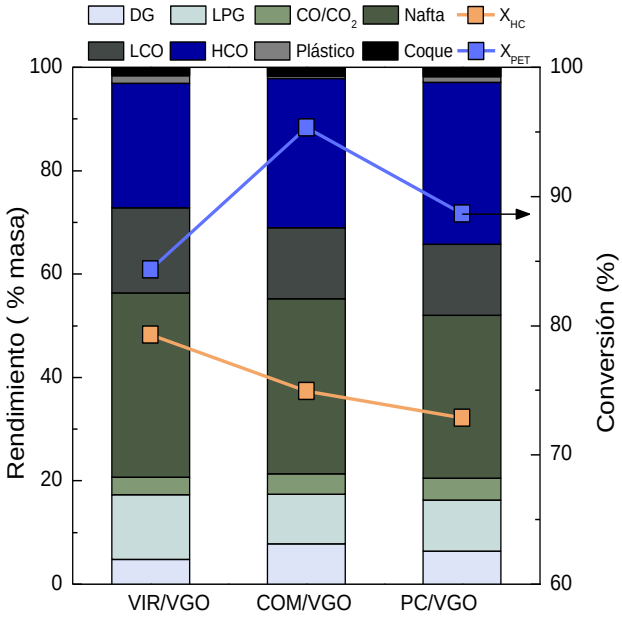


Figura 8.- Distribución de rendimientos de los productos del hidrocraqueo de las distintas

Por otro lado, el cambio observado en el rendimiento de las fracciones objetivo, nafta y LCO, se debe a la mayor o menor conversión del HCO y no del plástico. Así, la nafta disminuye su rendimiento con respecto al VIR/VGO de un 35.7 % a un 33.9 y un 31.5 % alimentando COM/VGO y PC/VGO, mientras que el LCO alcanza el mismo valor (13.7 % en ambos casos frente al 16.4 % de la primera alimentación). Este mayor rendimiento del HCO se atribuye a la adsorción competitiva del plástico y el VGO, de forma que los plásticos tratados de una u otra forma presentan una mayor conversión y por tanto un acceso preferente a los centros activos, ralentizando así la conversión de los otros lumps pesados.

En cuanto a la composición de la nafta, se observa una tendencia similar a los rendimientos. Tal es así, que la concentración total de aromáticos se reduce del 43.8 % cuando se alimenta el polímero virgen a un 40.3 y un 38.5 % cuando se tratan los PET comercial y de post-consumo, respectivamente. Esto, junto con la mayor cantidad de parafinas totales (un 29.2 frente a un 39.0 y un 38.4 %) refuerza la idea del mayor carácter reactivo de los plásticos no vírgenes.

Por último, la composición de la fracción LCO también se ha analizado, encontrando en este caso que la concentración de aromáticos también disminuye de un 62.3 % alimentando VIR/VGO hasta un 60.9 y un 60.0 % cuando se alimenta COM/VGO y PC/VGO. Esta menor diferencia podría atribuirse a una producción preferente de la fracción nafta a partir de los polímeros, de forma que los aromáticos de los distintos PET que se someten al fenómeno de ring-opening dan lugar a compuestos pertenecientes a esta fracción, de ahí el aumento de parafinas del rango C_5-C_{12}.

En relación a lo expuesto, el origen del polímero coalimentado tiene una influencia ligera y anima a la introducción de estas alimentaciones alternativas en unidades industriales funcionales, ya que los rendimientos de las fracciones de interés y su composición son de valor añadido, ofreciendo además una nueva forma de reciclado químico de los plásticos, bien sean procedentes de la cadena de consumo o de unidades de reciclado mecánico.

Agradecimientos
Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (MICIU) del Gobierno de España (RTI2018-096981-B-I00), el Fondo Europeo de Desarrollo Regional y el programa de investigación e innovación Horizon 2020, Marie Sklodowska-Curie (Nº 823745) y el Gobierno Vasco (IT1218-19). D. Trueba

agradece a la UPV/EHU por su beca predoctoral (PIF 2018). El Dr. R. Palos también agradece su beca postdoctoral por parte de la UPV/EHU (UPV/EHU 2019). Los autores agradecen también a Petronor por el suministro del VGO.

P-107

ASSESSING THE PRODUCTION OF FUELS IN THE HYDROCRACKING OF POLYOLEFINS BLENDED WITH VGO

Tema: T4. Transformación de hidrocarburos: petroleoquímica, biomasa y gas natural.

FJ. Vela, S. Rodríguez, D. Trueba, R. Palos, A. Gutiérrez, J. M. Arandes
Department of Chemical Engineering, University of the Basque Country UPV/EHU, PO Box 644, 48080 Bilbao, Spain. email: franciscojavier.vela@ehu.eus

Strategies for recycling plastic wastes have attracted increasing interest in the last decades within the environmental sustainability research scope. This work delves in the possibility of co-feeding plastic wastes with traditional refinery feeds to upgrade the mixture by means of hydrocracking in already existing and depreciated infrastructures of the oil refineries. This way, the main goals of this work have been to assess different approaches to upgrade waste plastic and vacuum gasoil (VGO) blends via hydrocracking. The approaches have consisted on using different charges: (i) neat VGO; (ii) a high-density polyethylene HDPE/VGO blend; and (iii) a polypropylene PP/VGO blend. Obtained products have been grouped in different lumps, which are defined according to their boiling point range: gas, naphtha, light cycle oil (LCO), heavy cycle oil (HCO), wax (unconverted plastic) and coke. The concentration of the families of compounds (n-paraffins, iso-paraffins, olefins, naphthenes and aromatics with 1, 2 and 3^+ rings) has been also determined.

The materials used in this work have been: (i) vacuum gas oil (VGO) with a boiling point range 156-519 ºC for IBP and FBP, respectively, from Petronor refinery, Muskiz (Spain); and (ii) virgin HDPE and PP, supplied by Dow Chemical, Tarragona (Spain). The hydrocracking catalyst used was in-house prepared PtPd/Y catalyst (620 m^2g^{-1} of BET; 542 m^2g^{-1} of micropore area; 1.69 $mmol_{tba}\,g^{-1}$ of total acidity; and 1.53 B/L ratio). Runs have been carried out in a 100 cm^3 stirred autoclave semi-batch reactor using 8 g of plastic and 32 g of VGO at 400–440 °C; 80 bar of H_2; catalyst to feed mass ratio, 0.1 $g_{cat}\,g_{charge}^{-1}$; and reaction time, 2 h. At the end of the runs, both gaseous and liquid products have been collected and analyzed by chromatographic means.

Fig. 1 shows yields and conversion from hydrocracking different feedstocks. The results expose that the products distribution is improved with respect to that obtained in the hydrocracking of VGO with PP/VGO blend, since the yields of gaseous products is notably reduced. The increases in the temperature, and the consequent increasing of both conversions, reflects a transition from heavier lumps to lighter ones. As general rule, this catalyst obtains a prominent naphtha production and the X_{HCO} is higher than 70 wt% at 400 ºC. Nevertheless, the gas yield from HDPE/VGO hydrocracking depicts the worst results. Opposite to that, the hydrocracking of the PP/VGO reduces the gas yield and increases the selectivity to naphtha. As it can be seen, the total plastic conversion is achieved at the highest temperature. The selectivity to fuel (naphtha+LCO) for VGO hydrocracking decreases drastically when temperature rises. However, when HDPE/VGO is fed, the selectivity shows a maximum at 420 ºC and for PP/VGO, the selectivity improves up to 440 ºC. According to the naphtha composition, the HDPE/VGO shows a high selectivity to aromatic compounds, being the main one. By contrast, the hydrocracking of PP/VGO produces even less aromatics than VGO hydrocracking, being i-paraffins the main compound. Furthermore, the aromatic content increases when temperature rises for all the feedstock tested. Regarding LCO composition, paraffins are the most relevant. The LCO obtained in the hydrocracking of the blends have a lower concentration of aromatics than the lump of the VGO. The composition of naphtha and LCO make them more attractive to be added to the pools of fuels in refinery.

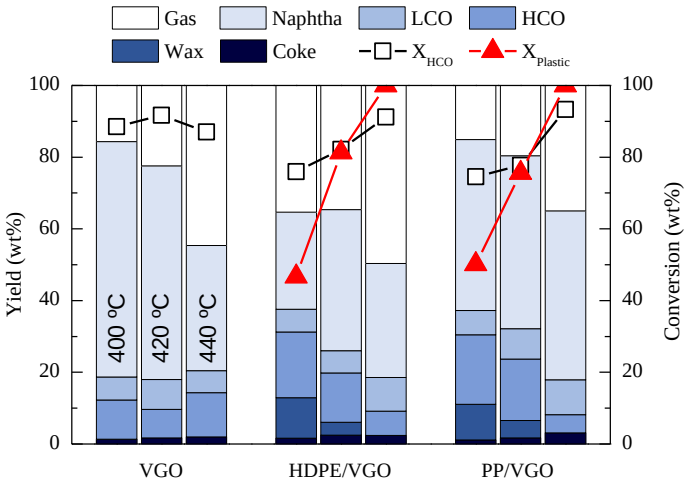


Fig. 1. Effect of the hydrocracking temperature on the yields of products and conversions obtained with the different charges.

Acknowledgments
This work has been carried out with financial support of the Ministry of Science, Innovation and Universities (MICIU) of the Spanish Government (grant RTI2018-096981-B-I00). The authors thank for the technical and human support provided by SGIker of UPV/EHU. The authors also acknowledge Petronor Refinery for providing the material used in this work.

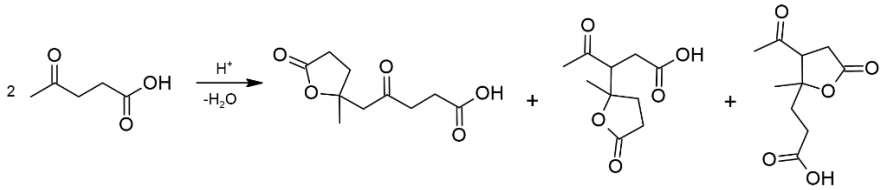
P-108

ACID-CATALYZED ALDOL DIMERIZATION OF LEVULINIC ACID FOR THE PRODUCTION OF BIO-JET FUEL PRECURSORS

Tema: T4. Transformación de hidrocarburos: petroleoquímica, biomasa y gas natural.

P. Juárez[1*], C. López-Aguado[1], J. A. Melero[1], M. Paniagua[1], G. Morales[1]
[1] *Chemical & Environmental Engineering Group, Tulipán s/n, 28933, Móstoles (Madrid), Spain.*
pablo.juarez@urjc.es

Levulinic acid (LA) is considered as one of the top building-block chemicals coming from biomass, which can be efficiently produced from cellulosic materials by acid-catalyzed hydrolytic processes. LA upgrading can be accomplished via self-aldol condensation reaction, taking advantage of the presence of the carbonyl moiety. This reaction would allow increasing the length of the carbon chain to C10 (Scheme 2). Such molecules are potential precursors for sustainable aviation fuel (bio-jet fuel) production, after the appropriate subsequent hydrodeoxygenation process.



Scheme 2 - ***Reaction pathway for the aldol dimerization of levulinic acid to C10.***

This transformation, scarcely reported in literature, can be carried out using either base or acid catalysis. However, the use of solid bases is neither environmentally benign nor economical from an atomic point of view. Therefore, a potential alternative to perform this process in a more sustainable way is the use of acid heterogeneous catalysts. In this work, different solid acid catalysts such as sulfonic acid-functionalized materials and acid zeolites have been tested in the reaction under solvent-free conditions (Figure 7). The best results were obtained using a propyl-sulfonic acid-modified SBA-15, Pr-SBA-15, and a commercial H-Beta 19 zeolite (Si/Al=19). Pr-SBA-15 (15 mol% acid loading) provided total selectivity to the desired C10 adducts, due to a unique combination of excellent textural properties, acid sites surface concentration and strength. In turn, BEA structure seems to be the most suitable microcrystalline framework for the studied reaction, being the catalytic sites readily accessible to reactants. The best result, considering both conversion and selectivity, was obtained on H-Beta 19, showing a strong impact of the cooperative effect between the strong Brønsted acid sites and the strong Lewis acid sites (B_S/L_S) on the catalytic results.

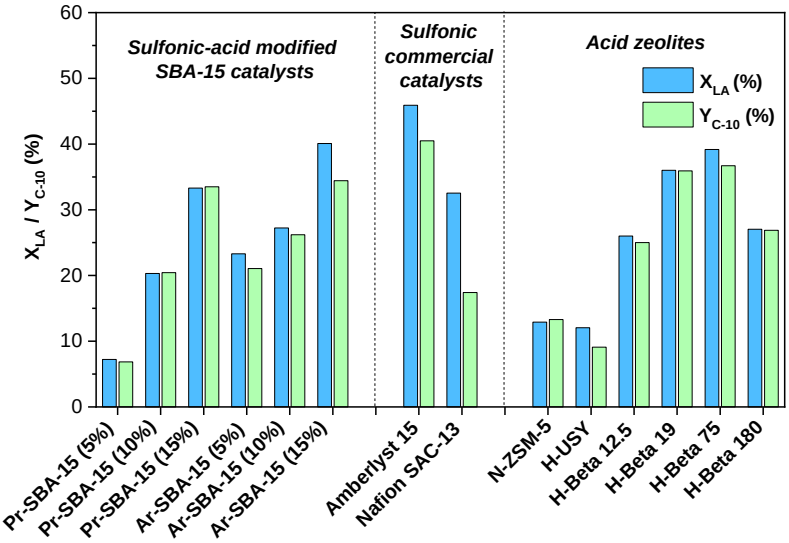


Figure 7. ***Levulinic acid conversion (X_{LA}) and C10 adducts yield (Y_{C-10}) over different solid acid catalysts.***

Reaction conditions: LA, 10 mmol; temperature, 130 ºC; reaction time, 6 h; catalyst loading: 0.1 g.

The reaction conditions were optimized using both Pr-SBA-15 and H-Beta 19 catalysts in order to increase the yield and selectivity to LA dimerization products. In addition, the impact on the catalytic activity of the presence of some impurities coming from the LA production process (furfural, formic acid, water and H_2SO_4) in the reaction media is also being investigated. This study will determine which byproducts do not need to be purify d, hence boosting the process' profitability.

P-109

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE ZEOLITAS ZSM-5, B Y USY CON SN EN LA TRANSFORMACIÓN DE GLUCOSA EN LACTATO DE METILO

Tema: T4. Transformación de hidrocarburos: petroleoquímica, biomasa y gas natural.

J.M. Jiménez-Martín*, **M. Linares, A. García, J. Iglesias**
Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología. Universidad Rey Juan Carlos. Calle Tulipán s/n Móstoles, Madrid, 28933
jose.jimenez@urjc.es

En esta contribución se recogen los resultados más relevantes el estudio realizado para determinar la influencia de la estructura y del contenido en potasio sobre la actividad catalítica de diferentes zeolitas con estaño. El estudio comprende las zeolitas ZSM-5, β y USY, a las cuales se ha aplicado el mismo procedimiento de metalación post-sintética, que consiste en una desaluminización mediante tratamiento en solución acuosa de HNO_3 (10 M, 20 ml·g^{-1} zeolita, 1h), seguido de un grafting de estaño con una solución de $SnCl_4$ en CH_2Cl_2, ocupando las vacantes dejadas por el aluminio. La síntesis concluye con una calcinación a 550ºC, y sucesivos intercambios iónicos en una solución acuosa de KCl (0,5M, 100 mL·g^{-1} zeolita), y nuevamente calcinados a 550ºC. Los materiales han sido caracterizados mediante DRX, adsorción de N_2, ICP-OES y DR-UV-Vis. La actividad catalítica de los materiales se ha evaluado en un reactor tipo batch, empleando glucosa como sustrato en metanol como medio de reacción (3,6 g en 100 mL) y el catalizador correspondiente (0,75 g) a 150ºC durante 6 horas. El medio de reacción ha sido analizado mediante cromatografía líquida y de gases.

La caracterización físico-química de los materiales muestra que, a pesar de la gran cantidad de aluminio eliminado durante la desaluminización, se mantienen las estructuras zeolíticas características de cada una de las geometrías estudiadas (MFI, BEA y FAU), observándose una ligera disminución de la cristalinidad. Los análisis de ICP-OES revelan rendimientos muy elevados de incorporación de Sn en la estructura zeolítica, destacando la USY en capacidad para albergar estaño. Por su parte, los espectros UV registrados por reflectancia difusa evidencian la coordinación tetraédrica de los centros de Sn incorporados a todas matrices zeolíticas, independientemente de la estructura, descartando de este modo la presencia de especies segregadas de SnO_2.

En la Figura 1 se muestra la actividad catalítica, determinada mediante análisis de HPLC. En ausencia de catalizador, la glucosa evoluciona hacia la formación de glicósidos de metilo (MGP) por efecto de la temperatura, hecho que se observa en presencia del Sn-USY. La introducción de potasio en el catalizador cambia drásticamente su actividad hacia la promoción de reacciones de condensación retroaldólica que derivan en la formación de lactato y glicolato de metilo (MG y GADMA), así como de glicolato de metilvinilo (MVG). A medida que se aumenta la carga de K, la formación de glicósidos se ve reducida, favoreciendo la obtención de metil lactato, reduciéndose de manera general su actividad. En lo que a la influencia de la geometría se refiere, la zeolita USY destaca con un mayor rendimiento a lactato de metilo, mientras que la estructura MFI presenta baja actividad en esta transformación, no así en la formación de los glicósidos. Por lo tanto, el tamaño y morfología de los canales condiciona muy fuertemente la evolución de la reacción.

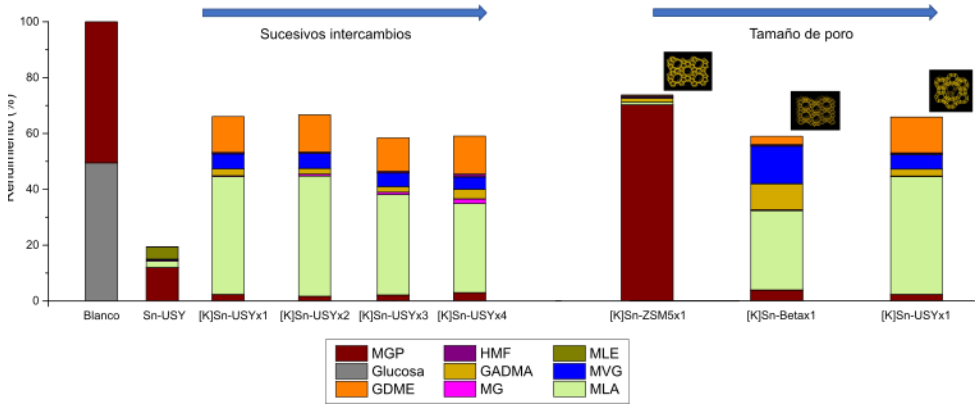


Figura 1. Influencia de los intercambios iónicos y geometría en la actividad catalítica

Agradecimientos
Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia, innovación y universidades (Proyecto RTI2018-094918-B-C42) y por el consorcio Bio Based Industries Joint Undertaking (JU) con el número contrato No 101023202. La JU recibe soporte del programa de innovación e investigación Horizon 2020 de la Unión Europea y del consorcio Bio-based industries.

P-110

CONVERSIÓN DE ÁCIDO LEVULÍNICO A VALEROLACTONA A BAJAS TEMPERATURAS USANDO ZN PARA PRODUCIR HIDRÓGENO A PARTIR DE AGUA Y CATALIZADORES DE NÍQUEL SOPORTADOS EN SEPIOLITA

Tema: T4. Transformación de hidrocarburos: petroleoquímica, biomasa y gas natural.

R. Sanchis,[1]* A. García[1], M.L. López,[2] G. Sánchez[1], A. Dejoz[1], B. Solsona[1]
1 Universitat de València
Rut.sanchis@uv.es
2 Universidad Complutense de Madrid

En los últimos años se ha incrementado el estudio sobre la transformación de biomasa, ya que puede ser una fuente sostenible para la producción de combustibles como alternativa a los derivados del petróleo. El ácido levulínico (LA) es un compuesto que puede ser obtenido fácilmente a partir de carbohidratos o lignocelulosa y posteriormente puede ser transformado a γ-valerolactona (GVL) por hidrogenación. GVL puede ser un posible sustituto de los combustibles fósiles, debido a que puede ser transformado en combustible de alta densidad energética y además posee una baja toxicidad.

Para llevar a cabo la transformación de LA a GVL se usaron catalizadores de Ni soportados sobre sepiolita, un silicato de magnesio hidratado, para obtener una buena dispersión de las partículas metálicas y un tamaño adecuado para mejorar la actividad catalítica del Ni. Por otra parte, también se utilizó Zn para la producción de hidrógeno a partir del agua. La reacción de hidrogenación del LA pudo llevarse a cabo por la oxidación del Zn metálico a ZnO y la separación de la molécula de agua, produciendo así H_2 para la producción de GVL (figura 1).

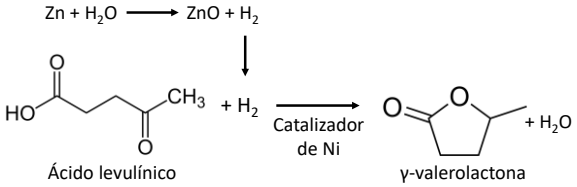


Figura 1: Esquema de la conversión de ácido levulínico a valerolactona usando Zn para producir hidrógeno a partir de agua y catalizadores de Ni.

Se prepararon catalizadores de Ni soportados sobre sepiolita, empleando ácido oxálico para disminuir el tamaño de partícula del Ni y conseguir una mejor dispersión de las partículas sobre el soporte. Se emplearon catalizadores con diferentes cantidades de Ni (1, 2, 5 y 10 % de Ni sobre sepiolita) y posteriormente se redujeron en H_2 a 400 ºC durante 2 h (XNi/Sep-ox, siendo X el porcentaje de Ni en peso). Se realizaron ensayos catalíticos con 1,24 mmol de LA, 3,5 mL de agua, 175,6 mg de catalizador y 171,6 mg de Zn a 30 ºC durante dos horas.

El mejor resultado se obtuvo usando el catalizador 2Ni/Sep-ox, dando un 26,1 % de rendimiento a GVL y obteniendo también la más alta productividad de GVL. Se demostró que el tamaño de partícula es un factor importante que determina la actividad catalítica, ya que la mejor actividad catalítica se obtuvo con un 2 % de Ni, mientras que con un 5 y 10 % de Ni se obtenían partículas de mayor tamaño (figura 2) y unos rendimientos a GVL menores (25,3 y 17,8 % respectivamente). Por otra parte, se hicieron ensayos de reciclabilidad del catalizador, y después de 3 ciclos de reacción el catalizador disminuía su actividad catalítica pero todavía mantenía cierta reactividad (figura 3).

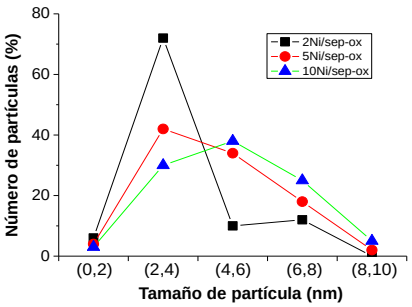


Figure 2: histograma de la distribución del tamaño de partícula de los catalizadores Ni/Sepiolita usando ácido oxálico. (■) 2Ni/sep-ox, (●) 5Ni/sep-ox, (▲) 10Ni/sep-ox.

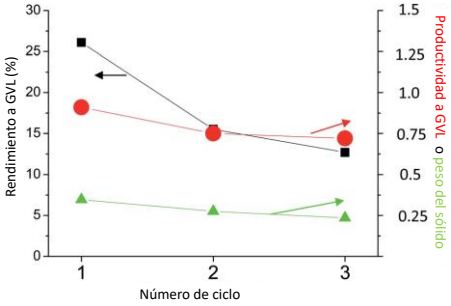


Figura 3: Ensayos de reciclabilidad de 2Ni/Sep-ox y Zn a 30 ºC. Símbolos: productividad a GVL en molGVL (kgcat h)$^{-1}$ (●), rendimiento a GVL (■), peso del sólido cargado, catalizador de Ni más Zn recuperado, en g (▲).

P-111

CO2-OXIDATIVE ETHANE DEHYDROGENATION OVER ALUMINA-SUPPORTED CROX CATALYSTS

Tema: T4. Transformación de hidrocarburos: petroleoquímica, biomasa y gas natural.

G. Franceschini[1,2], P. Concepción[1], M. Schwaab[2], M.C. Rangel[3], J. Martinez-Triguero[1], J.M. López Nieto[1]
[1]Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València - Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Valencia, España [2]Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil
[3]Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil
franceschini.gustavo@gmail.com

The oxidative dehydrogenation of ethane (ODH) is a very promising alternative to produce ethylene replacing the steam cracking process, which leads to low yields of the desired product and high amounts of coke. Chromium-based catalysts (8% mass weight) supported on γ-alumina were evaluated in the ODH of ethane with CO_2 in this work. The experiments were performed at different temperatures, in the presence (ODH) and absence (catalytic dehydrogenation, CD) of CO_2, to verify the difference between both reaction pathways. In addition, the catalysts were analyzed before and after reaction.

To prepare the catalyst, chromium nitrate was impregnated on γ-alumina by the wetness impregnation method. After drying, the sample was calcined at 650 °C in air.

The different reaction conditions led to different results. In the CD experiments, the initial conversion of ethane presented small increases with the temperature rise, with minimal differences between 650 and 675 °C. On the other hand, the initial conversion of ethane in the ODH experiments showed a drastic increase with temperature rise, increasing as much as 11% at each increase. The conversion of CO_2 showed a similar behavior, albeit with a smaller increase. Despite this, all catalysts presented severe deactivation. In addition, major differences on the yield of ethylene were also observed (Figure 1). All the initial yields of ethylene on the CD experiments were higher than those of ODH experiments, however from 650 °C onwards, the final yields of the ODH experiments were higher. In fact, the final yields of ethylene in the ODH experiments showed a positive trend with the temperature rise, while the final yields of the CD experiments show a negative one. Surprisingly, the results show that the CO_2 had a negative effect on the overall ethane conversion at temperatures below 650 °C but a positive one on higher temperatures. These results indicate that there is a minimum temperature for the CO_2 to be fully activated in this particular system.

The Raman and DR-UV-VIS analyses before reaction showed the presence of CrO_3 as the majoritarian phase. After reaction, the bands of CrO_3 diminished heavily, giving rise to new bands of Cr_2O_3. This, along with the presence of coke found on Raman and TGA analyses, could explain the high deactivation rates observed, since the CrO_3 is said to be the active site in this catalyst. In addition, the amount of coke produced was almost doubled during the CD experiments since there was no oxidative source to remove it and to re-oxidize the catalysts.

During all ODH experiments, it was found that the molar fraction of C_2H_4/CO remained very close to 1, even at higher temperatures, indicating that most of the ethylene was generated by the ODH reaction. Side reactions may include the dry reforming of ethane and other oxidative reactions that form methane. The difference observed in the ratio of C_2H_4/H_2 between the two types of experiments suggests that cracking reactions are not dominant in the ODH experiments. Even though a severe deactivation was observed, the ratio of the sum of all products found in relation to ethylene remained closely the same, being slightly higher for the ODH experiments. Therefore, it can be concluded that there were no differences in the active sites where each reaction took place, catalytic or oxidative.

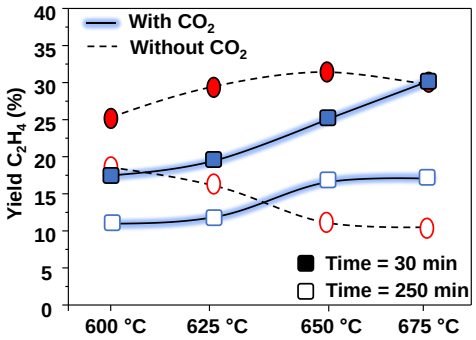


Figure 1 - Yield of ethylene versus temperature

P-112

ETERIFICACIÓN DE LA GLICERINA CON *TERT*-BUTANOL EMPLEANDO SÓLIDOS BASADOS EN PT/W/ZRO_2

Tema: T5. Química fina.

R. Estevez[1], E. Sánchez-López[1], L. Aguado-Deblas[1], A. Marinas[1], F.J. Urbano[1], F.M. Bautista[1]
1 Departamento de Química Orgánica, Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica (IUNAN), Universidad de Córdoba, Campus de Excelencia Internacional Agroalimentario CeiA3 Edificio Marie Curie, E14014 Córdoba, España.
q72estor@uco.es

La obtención de aditivos oxigenados a partir de la biomasa, para su empleo en (bio)combustibles, está siendo ampliamente estudiada en los últimos años. Entre estas reacciones, la eterificación de la glicerina con *tert*-Butanol ha adquirido especial relevancia, ya que rinde los denominados "high-éteres" (h-GTBE) que adicionados al diesel y/o biodiésel reducen la emisión de partículas, dióxido de carbono, etc. Esta reacción necesita de catálisis ácida, por lo que una opción interesante es la incorporación de polioxometalatos (POMs) en la preparación de catalizadores, creando centros con una elevada acidez. Para ello, se han sintetizado catalizadores Pt/W/ZrO_2, variando parámetros como el precursor de ZrO_2, la influencia de la adición de Pt así como del precursor de dicho Pt y la calcinación del soporte.

El ZrO_2 empleado como soporte se ha sintetizado empleando un método sol-gel a partir de oxicloruro de circonio ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) y oxinitrato de circonio ($ZrO(NO_3)$). En ambos soportes se depositó ácido silicotúngstico (10% en peso respecto del WO_3) mediante el método de impregnación y a continuación se calcinaron a 800 ºC, obteniéndose los catalizadores **1** y **5**. Posteriormente, se incorporó platino (5% peso) por impregnación, a partir de acetilacetonato ($C_{10}H_{14}O_4Pt$), en ambos casos, y de ácido cloroplatínico ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$) para el procedente obtenido con oxicloruro, llevándose a cabo dos secuencias diferentes. Una, en la que se depositó el platino sobre el W/ZrO_2 (catalizadores **3,4** y **6**) y el conjunto fue calcinado posteriormente a 800 ºC, y otra donde primero se calcinó el sólido W/ZrO_2 a 800 ºC y, posteriormente, se depositó platino y se volvió a calcinar el sistema a 300 ºC (Catalizadores **2** y **7**). Las propiedades texturales fueron determinadas mediante adsorción-desorción de N_2 y la acidez fue medida mediante TPD de amoniaco.

La reacción de eterificación de la glicerina con *tert*-Butanol se ha llevado a cabo en un microondas de la marca CEM, en modo Discover (presión autógena) empleando las siguientes condiciones de reacción: 85 °C, 5% en peso de catalizador referido al peso inicial de glicerina, relación molar TBA/G 4:1 y 15 min de tiempo de reacción. La cuantificación se ha llevado a cabo mediante cromatografía de gases.

En la Tabla 1 se encuentran recogidos los valores de S_{BET}, Vp y acidez de los catalizadores empleados. Como se puede observar, hay una pequeña disminución de la S_{BET} para todos los catalizadores respecto del soporte (SiW/ZrO_2 calcinado a 800 ºC), siendo la mayor disminución de la superficie (en torno a un 33% menor) para el catalizador con Pt, cuyo soporte se obtiene a partir de oxinitrato y calcinado a 800 ºC. En cuanto a la acidez, se observan valores similares para todos los catalizadores, siendo éstos muy parecidos a los obtenidos para el soporte. La mayor acidez (0.9 mmol H^+g^{-1}) se obtuvo para el catalizador 7.

Como se puede observar en la Tabla 1, valores similares de conversión y rendimiento a los h-GTBE fueron obtenidos con todos los catalizadores empleados en la reacción de eterificación de la glicerina con *tert*-Butanol asistida por microondas, lo que es lógico debido a que todos los sólidos mostraron una acidez y propiedades texturales similares. Sin embargo, un comportamiento diferente fue observado tras el primer uso de los catalizadores y es que, aquellos en los que no se ha incorporado Pt muestran un descenso importante de la actividad. Con el fin de explicar a qué se debe esta pérdida de actividad, se están llevando a cabo estudios de la acidez de los catalizadores usados para ver si es debido a la pérdida de los centros ácidos por leaching o al efecto del Pt evitando el envenenamiento de los catalizadores.

Tabla 1
Propiedades texturales, acidez y resultados catalíticos obtenidos en la reacción de eterificación de la glicerina con *tert*-Butanol con todos los catalizadores empleados.

Catalizador	S_{BET} (m^2g^{-1})	Vp (cm^3g^{-1})	Acidez * ($mmol\ H^+g^{-1}$)	X_G (mol %)	Y (mol %)
1	63	0.21	0.7	80 (26)[a]	20
2	53	0.17	0.7	82 (65)	20
3	46	0.14	0.8	79 (75)	20
4	55	0.18	0.8	81 (63)	18
5	44	0.28	0.6	83 (23)	19
6	42	0.18	0.5	81 (63)	18
7	48	0.35	0.9	84 (72)	19

a) Conversión obtenida tras el primer uso de los catalizadores.

Agradecimientos
MICINN (PID2019-104953RB-I00); Junta de Andalucía y FEDER (P18-RT-4822); UCO-FEDER (1264113-R). R. Estévez y L. Aguado-Deblas agradecen a la Junta de Andalucía los contratos asociados al Proyecto P18-RT-482

P-113

AMOXIMACIÓN CATALÍTICA DE CICLOPENTANONA UTILIZANDO MATERIALES MICROPOROSOS Y MESOPOROSOS DE TI-SILICA

Tema: T5. Química fina.

A. Orozco-Saumell[1], J. M. Jiménez Martín[2], J. Iglesias Morán[2], R. Mariscal[1], M. López-Granados[1]
1 Energía Química y Sostenible (EQS). Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC). C/ Marie Curie 2. 28049 Madrid. España.
2 Grupo de ingeniería química y medioambiental. ESCET. Universidad Rey Juan Carlos. C/ Tulipán s/n. 28933 Móstoles. Madrid. España.
ana.o.s@csic.es

Nuestro interés en esta reacción se encuadra en el contexto de los plásticos renovables, concretamente en la síntesis de la poliamida Nylon-5, un posible sustituto de la poliamida C6 (Nylon-6) disponible en el mercado. El Nylon-5 se obtiene de la δ-valerolactama, que puede ser sintetizada a partir de la ciclopentanona (CPONE) (ver Fig. 1) mediante la amoximación a ciclopentanona oxima (CPOXIMA). Como la CPONE se obtiene por hidrogenación selectiva del furfural, un producto renovable producido desde la biomasa, esta ruta de síntesis de obtención de la lactama implica que el Nylon-5 tendría un origen renovable.

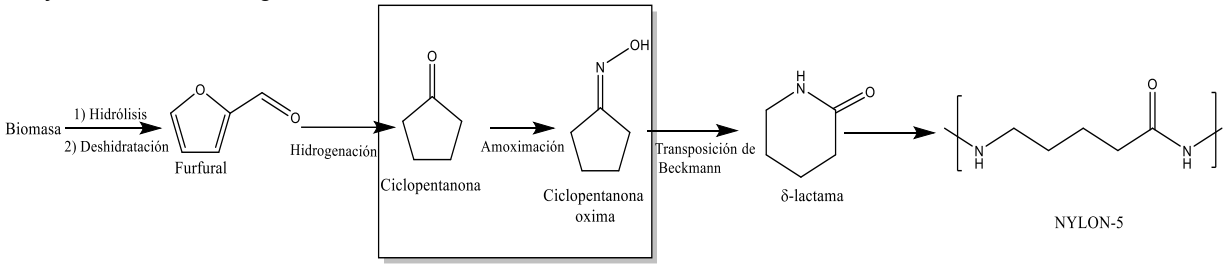


Figura 1- Esquema de reacción desde la biomasa a Nylon-5.

La reacción de amoximación para obtener las oximas precursoras de lactamas está relativamente bien establecida en el caso de la ciclohexanona. La oxima obtenida se convierte después en la caprolactama, intermedio del Nylon-6. El mejor catalizador para realizar la amoximación de ciclohexanona (un derivado del petróleo), es la Ti-silicalita (TS-1). Las investigaciones previas muestran también altos rendimientos de ciclohexanona oxima con otras zeolitas de Ti, debido a que los titanosilicatos contienen Ti^{4+} aislados y coordinados tetraédricamente en la infraestructura de la zeolita.
Para el caso de la amoximación de ciclopentanona a ciclopentanona oxima no existen estudios sistemáticos previos. Por ello, en este trabajo, se han sintetizado una serie de catalizadores mesoporosos y microporosos de titanio y se ha estudiado su comportamiento catalítico en la reacción de amoximación de ciclopentanona.

Por un lado, se prepararon Ti-SBA-15 y Ti-MCM-41 mediante sustitución de titanio en silica y Ti-ZSM-5 y Ti-USY por el método post-síntesis. Además, la Ti-USY fue silanizada. También, se preparó una serie de TS-1 mediante el método hidrotermal, variando la relación Ti/Si: TS1-0.0, TS1-0.012, TS1-0.016, TS1-0.02, TS1-0.04 y TS1-0.08. Estos catalizadores fueron comparados con un catalizador comercial TS-1 (ACS Material®). Todos los catalizadores se caracterizaron mediante análisis químico (ICP-OES), DRX, XPS, UV-VIS, acetonitrilo-DRITFs e isotermas N_2.
Con respecto a la actividad catalítica, se obtiene una conversión del 75 % de CPONA y una selectividad del 100 % de CPOXIMA cuando se utiliza el catalizador comercial. En cambio, cuando se realiza la reacción con los materiales meso y micro porosos sintetizados no hay actividad. El motivo de esto es la rápida descomposición del H_2O_2 (conversión del 100%). En lo que respecta a la serie TS1, con el catalizador TS1-0.012 (que contiene un 0.96 % de Ti, relación Ti/Si = 0.012) se obtiene aproximadamente un 25 % de rendimiento. En las muestras que contienen una relación Ti/Si ≥ 0.016, el rendimiento de CPOXIMA es del 55 % en todos los casos, indicando que la incorporación de más Ti no se traduce en una mejora de la actividad. El menor rendimiento de esta serie de TS-1 con respecto al catalizador comercial vuelve a deberse a la rápida descomposición del H_2O_2.
La descomposición del H_2O_2 puede deberse a varios motivos: centros ácidos de Bronsted, alta cantidad de grupos OH^- en el catalizador y presencia de Ti octaédrico y óxido de titanio. Se propone que, para evitar esta descomposición, el H_2O_2 se adicione lentamente y no como en los experimentos anteriores, en donde está presente desde el inicio de la reacción, evitando un elevado tiempo de contacto entre el catalizador y el H_2O_2 y obteniéndose mayores rendimientos de CPOXIMA.

P-115

PREPARACIÓN EFICIENTE DE AMINAS ALIFÁTICAS MEDIANTE LA HIDROGENACIÓN CATALÍTICA SELECTIVA DE AMIDAS SECUNDARIAS.

Tema: T5. Química fina.

C. Lluna Galán[1], R. Adam[1], J. R. Cabrero Antonino[1]
Instituto de Tecnología Química. Universitat Politécnica de València-Consejo Superior Investigaciones Científicas (UPV-CSIC)
Avda. de los Naranjos s/n, 46022, València (Spain)
E-mail: cllugal@itq.upv.es

Las aminas alifáticas secundarias constituyen un grupo de moléculas muy relevante en varios campos de la industria química. Tradicionalmente su preparación se ha llevado a cabo mediante procesos poco sostenibles con reactivos muy tóxicos, como la alquilación de aminas con haluros de alquilo. Con el fin de mejorar la sostenibilidad estos procesos, durante las últimas décadas han surgido metodologías catalíticas que hacen uso de reactivos menos nocivos y, adicionalmente, mejoran la economía atómica del proceso. Principalmente, se han desarrollado vías alternativas para la síntesis de aminas di-alquílicas como la N-alquilación de aminas primarias con alcoholes mediante auto-transferencia de hidrógeno, la aminación reductiva de aldehídos/cetonas y, más recientemente, de derivados de ácido carboxílico, o los procesos de hidroaminación e hidroaminometilación de alquenos. Sin embargo, en comparación con todos estos métodos, la hidrogenación selectiva (C-O) de amidas constituye una vía especialmente interesante debido a la gran accesibilidad y estabilidad de las amidas y la gran variedad estructural de aminas que puede obtenerse generando agua como único subproducto. A pesar de estas ventajas, todavía hay pocos ejemplos prácticos de obtención de aminas alifáticas secundarias mediante esta metodología, dada la gran desactivación que presentan las amidas frente a su hidrogenación.

Considerando la importancia y las limitaciones que presenta la preparación de aminas alifáticas secundarias, en este trabajo se han centrado los esfuerzos en desarrollar un sistema catalítico heterogéneo altamente eficiente para la hidrogenación (C-O) de amidas alifáticas. Así, mediante la combinación de nanoagregados metálicos de rutenio, encargados de la disociación del hidrogeno, junto con la presencia de especies con elevada oxofília y propiedades Red-Ox (VO_x), encargadas de aumentar la electrofilia del enlace (C=O), se ha buscado crear entornos sinérgicos que promuevan dicha transformación. El empleo de este sistema bimetálico, ha permitido obtener varios ejemplos de aminas secundarias alifáticas con rendimientos excelentes, mejorando en algunos casos los resultados previos publicados en la literatura. Adicionalmente, para la hidrogenación (C-O) de la *N*-metildodecanamida, se ha observado que, a bajas cantidades de (VO_x), se favorece la formación de la amina primaria proveniente del proceso tándem de hidrogenación (C-O) y posterior desmetilación. Esta vía, puede constituir una alternativa de interés para la hidrogenación C-O de amidas primarias, mucho menos común y desarrollada, pero de gran interés para la preparación de aminas primarias de cadena larga, las cuales suelen obtenerse en la industria mediante el proceso nitrilo que consta de varias etapas. Con todo esto, los procesos aquí estudiados ofrecen metodologías efectivas para la síntesis de aminas alifáticas mediante la hidrogenación (C-O) de amidas, y constituyen protocolos hidrogenativos eficientes para la valorización de derivados de ácido carboxílico.

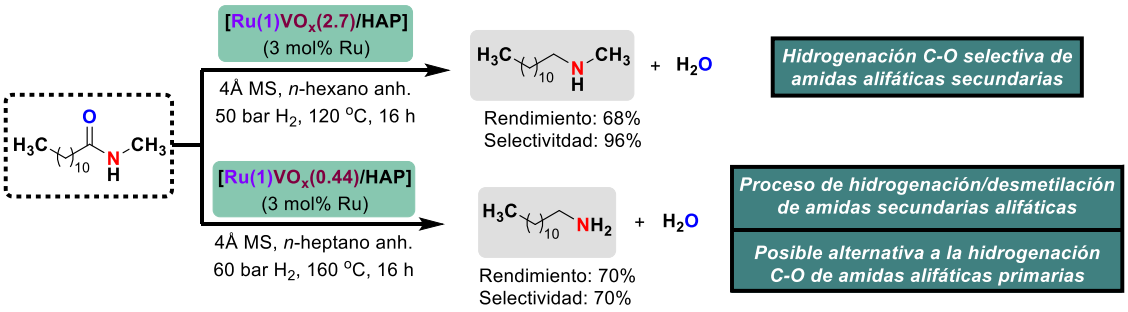


Figura 1- Obtención de aminas alifáticas a partir de procesos de hidrogenación selectiva de *N*-metildodecanamida.

Agradecimientos
Este trabajo ha sido financiado por el programa SEJI (Subvenciones Excelencia Juniors Investigadores, SEJI/2019/006 y SEJI/2020/013) de la Generalitat Valenciana, y el programa RETOS I+D+I del MICINN (PID2019-109656RA-I0/AEI/10.13039 / 5011000110033). C. Lluna Galán agradece al proyecto SEJI por el contrato. R. Adam agradece al proyecto que dio lugar estos resultados que recibió el soporte de la fundación "La Caixa" (ID 100010434). J. R. Cabrero Antonino agradece al MICINN por el contrato Ramón y Cajal (RYC-2017-22717).

SECAT 2021 Nuevos Retos de la Catálisis en Química, Medio ambiente y Energía
VALENCIA
18-20 OCTUBRE 2021

P-116

HIGHLY SELECTIVE HYDROGENATION REACTIONS OVER A HYBRID PD^0/PD-CARBIDE/CARBON CATALYST

Tema: T5. Química fina.

Andrea Garcia-Ortiz [a], Juan Diego Vidal [a], Sara Iborra [a], Maria José Climent [a], Jorge Cored [a], Daniel Ruano [a,b], Virginia Pérez-Dieste [b], Patricia Concepción [a,*], Avelino Corma [a,*]

[a] *Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas (UPV-CSIC), Avenida de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, Spain*

[b] *ALBA Synchrotron Light Source, Carrer de la Llum 2-26, 08290 Cerdanyola del Vallès, Spain*

[*] *E-mail addresses: pconcepc@upvnet.upv.es, acorma@itq.upv.es*

Currently, selective hydrogenation of dienes and alkynes to achieve partial hydrogenation products is a highly desirable and challenging process in the field of chemical production. A variety of heterogeneous and homogeneous catalysts based on transition metals for the partial hydrogenation of dienes and alkynes have been reported, being Pd the most widely used. The high selectivity of Pd to hydrogenate mixtures of alkyne and alkene hydrocarbons has been explained on the base of the weaker adsorption energy of the alkene with respect to the alkyne on Pd. On the other hand, Pd shown tendency to form carbides and hydrides under reaction conditions, which affects the adsorption of olefins and alkynes; when no subsurface hydrogen exists, the hydrogen on the surface of the metallic nanoparticles is more selective toward partial hydrogenation of acetylene to ethylene. Tescher et al. proposed that the distribution of hydrogen in Pd is affected by the presence of dissolved carbon species within the metal nanoparticles, decreasing the population of hydrogen in the subsurface region. These carbon species are formed in situ from the fragmentation of carbon containing feed molecules, being their amount strongly dependent on the reaction conditions.

Here, we present a highly selective and active hydrogenation Pd catalyst (PdHT-EDTA) composed by a palladium carbide phase stabilized on the upper surface layers of a Pd carbon catalyst. The Pd catalyst is prepared by a hydrothermal synthesis procedure starting from an aqueous solution of a palladium salt (i.e. $Pd(NO_3)_2$), and an organic compound as carbon source (i.e. Na_2EDTA) in a water-methanol mixture, which is heat-treated under autogenous pressure at 200°C for 24 h. The synthesis method is very easy, reproducible and cost-efficient in comparison to the previous methods found in the literature for the controlled synthesis of palladium-based catalysts containing interstitial carbon atoms. The presence of surface Pd carbide species is detected by the Synchrotron XPS spectra acquired at low X-ray excitation energy (700 eV). The Pd carbide species modifies the electronic properties of the Pd resulting in a strong positive effect on activity and selectivity for a variety of demanding selective hydrogenation reactions (Figure 1).

The results are compared with those obtained with a commercial 5 wt% Pd/C sample where no dissolved carbon species (i.e. PdC phase) are detected, and with literature data. In all cases, the results obtained were very satisfactory, demonstrating the influence of palladium carbide on the catalytic activity of Pd.

Interestingly, the catalyst remains stable when working in liquid phase under H_2 atmosphere. Indeed, the PdHT-EDTA catalyst is fully reusable maintaining both activity and selectivity, at least after three catalytic cycles. In opposite, an 87% activity drop is observed with the commercial Pd/C sample already after the second reuse. The high stability of the PdHT-EDTA sample is remarkable since deactivation is an important drawback in the selective hydrogenation of alkynes and dienes, leading to a short life of the catalyst.

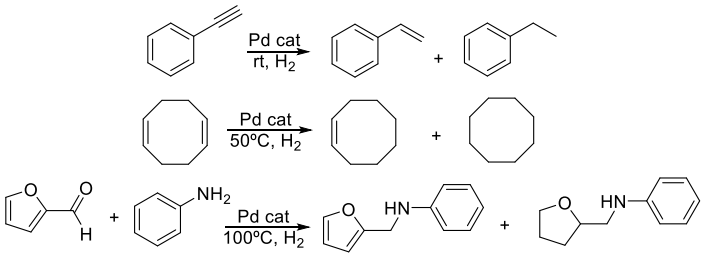


Figure 1: Reactions carried out with PdHT-EDTA catalyst.

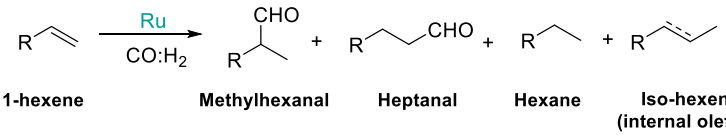
P-117

REMARKABLE ACTIVITY AND REGIOSELECTIVITY OF RU SINGLE SITE HETEROGENEOUS CATALYST FOR A-OLEFIN HYDROFORMYLATION

Tema: T5. Química fina.

F.J. Escobar-Bedia[1], M. Lopez-Haro[2], J.J. Calvino[2], V. Martin-Diaconescu[3], L. Simonelli[3], Maria J. Sabater[1], P. Concepción[1], A. Corma[1].
1 Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas (UPV-CSIC), Avenida de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, Spain
2 Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, Cádiz, Spain
3 CELLS - ALBA Synchrotron Radiation Facility, Carrer de la Llum 2-26, 08290 Cerdanyola del Vallès, Spain
fraesbe5@itq.upv.es

A new type of heterogeneous ruthenium catalyst consisting of isolated single atoms and disordered clusters stabilized in a N-doped carbon matrix (0.2Ru@NC) has been synthesized with very good activity and remarkable regioselectivity (up to 92%) towards the obtention of n-heptanal from 1-hexene (Scheme 1).



Scheme 1. Primary reaction products during 1-hexene hydroformylation catalysed by Ru catalyst 0.2Ru@NC.

Besides, an increase of catalyst activity could be noticed by decreasing the metal loading. In particular 0.0125Ru@NC catalyst, which contained predominantly single atoms and low atomicity clusters according to EXAFS and Aberration-corrected HAADF-STEM Microscopy afforded the highest TOF number (~208 h^{-1}).
When the Ru loading was increased above 0.2%, a sharp decrease in activity was observed, (below 78 h^{-1}) together with the formation of nanoparticles (NPs) (i.e. 0.4Ru@NC sample). These results indicate a strong relationship between the catalytic activity and the size of these Ru entities (figures 1 and 2).

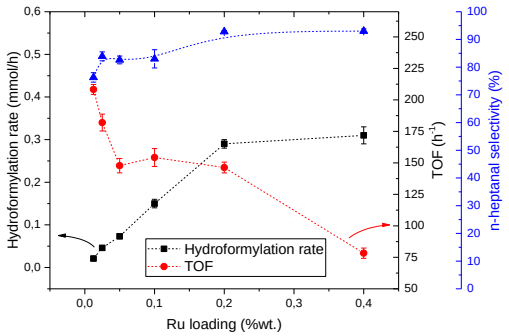


Fig. 1. Representation of the catalytic data for different Ru@NC loaded catalyst: Hydroformylation rate, black (left); Turn over Frequency (TOF), red (assuming all metal entities are active) and n-heptanal selectivity, blue (right).

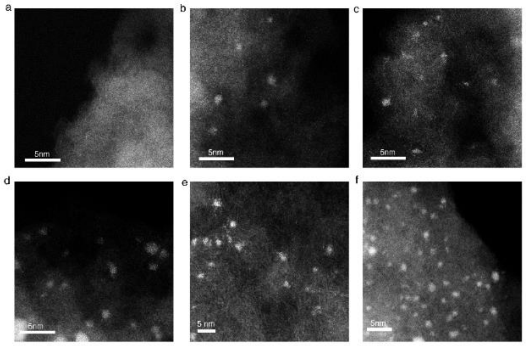


Fig. 2. Aberration-corrected HAADF-STEM images for (a)0.0125Ru@NC, (b) 0.025Ru@NC, (c) 0.05Ru@NC, (d) 0.1Ru@NC and (e) 0.2Ru@NC and (f) 0.4%Ru@NC. (g) the particle size distribution (PSD) for the catalyst samples.

As previously indicated, the structure-activity relationship of the Ru species was studied by means of Aberration Corrected Electron Microscopy, revealing the existence of uniformly distributed Ru single atoms (SAs) in all samples, which are visualized as bright spots in the High-Angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy (HAADF-STEM) images (Figure 2). According to their particle size distribution PSDs the percentage of isolated Ru atoms was roughly 40% for the catalyst with 0.0125 wt% of Ru and around 19-12% in the catalysts with 0.2 and 0.4 wt% of Ru, respectively. In line with these results, the percentage of larger nanoparticles (2-5 nm size) increased up to 40% when increasing the Ru loading, (0.4 wt%). By combining the catalytic experiments with aberration corrected HAADF-STEM it is possible to determine de intrinsic activity for each Ru entity, hence assigning the remarkable activity observed at low loadings to SAs, whereas the lowest activity to formation of larger size agglomerates such as medium size clusters and nanoparticles.

In this case, the role of the nitrogen heteroatoms has been probed essential to increase the catalyst stability and activity, enabling the stabilization of Ru(II)-N sites according to XPS and XANES.

SECAT 2021
Nuevos Retos de la Catálisis en Química, Medio ambiente y Energía
VALENCIA
18-20 OCTUBRE 2021

P-118

Nanotitania catalyzes the chemoselective hydration and alkoxylation of epoxides

Tema: T5. Química fina.

Jordi Ballesteros–Soberanas[1], Judit Oliver–Meseguer[1], Antonio Leyva–Pérez[1]*.

1 Instituto de Tecnología Química (UPV–CSIC), Universidad Politècnica de València–Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avda. de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, Spain.

Email: jbalsob@itq.upv.es

Ethoxy– and propoxy–alcohols are produced worldwide in vast quantities, which number in the millions of metric tons annually. In many cases, these products are manufactured with unsustainable and unrecoverable catalysts such as KOH, amines and other bases. In this work we show that non–toxic, inexpensive and recyclable nanotitania catalyzes the alkoxylation of epoxides with primary and secondary alcohols, besides glycol formation with water, but not with phenols, carboxylic acids and tertiary alcohols (Figure 1). The intrinsic selectivity of the catalyst enables the chemoselective synthesis of alkoxylated hydroxyacids as well as the selective alkoxylation of hydroxyaldehydes to 1,4–dioxanones, providing an alternative route for their synthesis beyond the oxidation of dioxanes.

The in–flow production of alkoxylated alcohols with nano-TiO_2 in the gas phase was favorably implemented. The propoxylation of methanol yielded exclusively the mono propoxylated alcohol, where mild temperatures (125 - 150 ºC) play a key role in maintaining high selectivities towards the coupling product by preventing the non-alcohol mediated ring opening reactions. Despite continuously running for 21 hours at full conversion, the catalyst did not show any deactivation signs during the gas-phase reaction, while maintaining a ~ 70% selectivity towards the desired product (Figure 2). The key role of vacancies in the nano–oxide catalyst is supported by mechanistic studies.

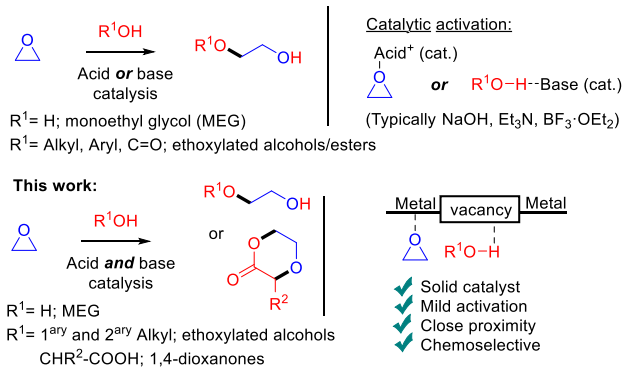


Figure 1
Top: Industrial synthesis of ethoxylated alcohols, esters and glycols catalyzed by strong acids and bases. Bottom: The bifunctional nano–oxide approach in this work.

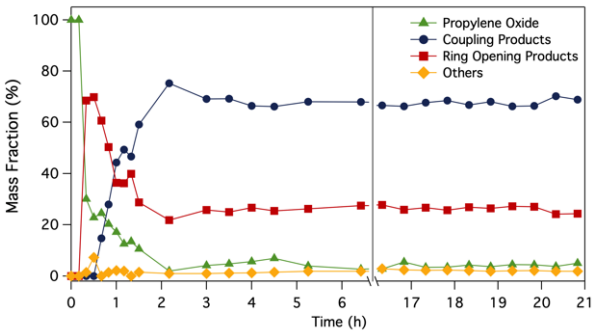


Figure 2
Kinetic profiles of propylene oxide (green), alkoxylation products (blue), propylene oxide self–opening products (red), and other products at the reactor outlet (yellow), during start–up and steady state of the gas phase methanol propoxylation reaction.

Acknowledgements
J.B–S thanks "La Caixa" Foundation grant (ID 100010434), code LCF/BQ/DI19/11730029. J.O.–M. thanks the Juan de la Cierva Program for the concession of a contract (IJC2018–036514–I).

P-119

REGIOIRREGULAR AND CATALYTIC MIZOROKI-HECK REACTIONS

Tema: T5. Química fina.

F. Garnes-Portolés[1], R. Greco[1], J. Oliver-Meseguer[1], A. Leyva-Pérez[1]

1 Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avda. de los Naranjos s/n, 46022, Valencia, Spain.
fraga34f@doctor.upv.es

The palladium-catalysed cross-coupling reaction between alkenes and aryl halides (the Mizoroki–Heck reaction) is a methodology of choice when constructing new carbon–carbon bonds. However, the success of this reaction is in part hampered by an extremely marked regioselectivity on the double bond, which dictates that electron-poor alkenes react exclusively on the β-carbon. Here, we show that palladium clusters in solution catalyse the α-selective, regioirregular, intramolecular Mizoroki–Heck coupling. Besides, the α-selective intermolecular coupling of aryl iodides with styrenes is also achieved with palladium clusters encapsulated within fine-tuned and sterically restricted zeolite cavities, to produce 1,1-bisarylethylenes.

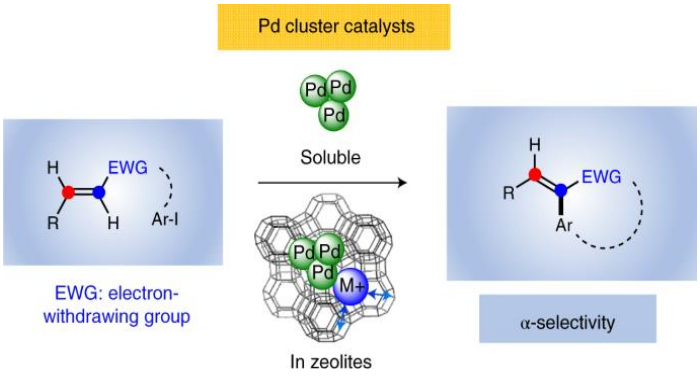


Figure 1. Regioirregular Mizoroki-Heck reaction.

On one hand, the α-selective intramolecular Mizoroki – Heck coupling is shown (Figure 2).

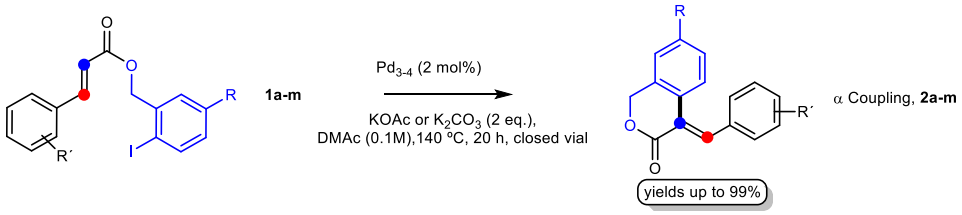


Figure 2. α-Selective intramolecular Mizoroki – Heck coupling

On the other hand, the α-selective intermolecular Mizoroki – Heck coupling is shown (Figure 3).

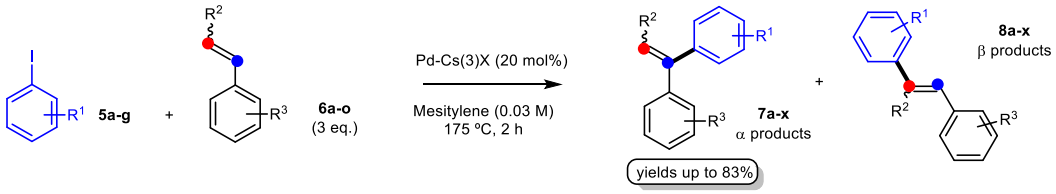


Figure 3. α-Selective intermolecular Mizoroki – Heck coupling

P-120

REACTORES BASADOS EN CATALIZADORES ESTRUCTURADOS 3D FE/SIC PARA LA OXIDACIÓN SELECTIVA DE FENOL EN FASE LÍQUIDA

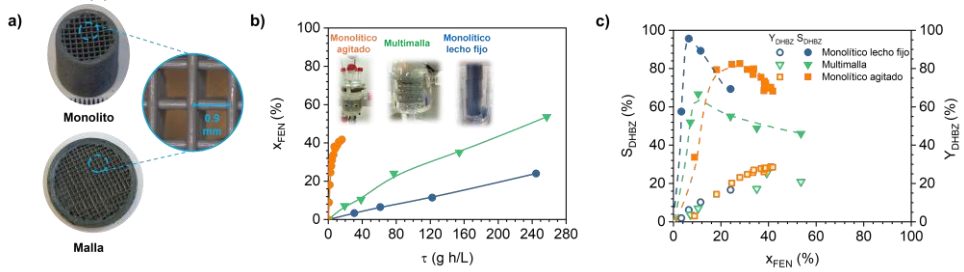
Tema: T5. Química fina.

G. Vega[1], A. Quintanilla[1], I. Díaz[2], M. Belmonte[2] y J.A. Casas[1]
1 Departamento de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España
2 Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV-CSIC), Madrid, España
**e-mail autor principal: gonzalo.vega@uam.es*

Los catalizadores monolíticos 0.52 wt. Fe/SiC fabricados por *Robocasting* presentan una buena selectividad (> 90%) y estabilidad en la reacción de hidroxilación de fenol con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en medio acuoso para la producción de dihidroxibencenos (DHBZ), como catecol e hidroquinona. En este trabajo se estudia dicha reacción desde el punto de vista del diseño del reactor químico, con el fin comprender cómo influye el volumen de fase líquida y el grado de mezcla de ésta en el proceso de oxidación y mejorar, de esta manera, la producción a DHBZ.

Los catalizadores estructurados 0.52 wt.%Fe/SiC fueron fabricados por extrusión de tinta catalítica obtenida a partir de la suspensión acuosa de las nanopartículas SiC (d_p= 50 micras) dopadas con Fe y de acuerdo a dos diseños digitales: monolitos (D=13.5 mm, H=15 mm) y mallas (D=24 mm, H=2 mm) de sección circular y geometría de celda cuadrada (d_{celda}= 0.9 mm). Las piezas impresas fueron sometidas a un tratamiento térmico de sinterización en un horno spark plasma a 1200ºC en atmósfera de Ar durante 5 min, con el fin de conferirles la adecuada resistencia mecánica para su posterior manipulación. En la Figura 1a aparecen fotografías de ambas estructuras.

Los experimentos de oxidación se llevaron a cabo a $C_{FENOL,0}$ = 0.33 M, relación molar fenol:H_2O_2= 1, Q_L=0-2 mL min^{-1} o ω= 250 rpm, y T=80 ºC. Se emplearon tres reactores diferentes: reactor monolítico lecho fijo (3 piezas de monolitos apiladas, W_{CAT} = 3.8 g, V_L= 3.9 cm^3), reactor monolítico agitado (2 piezas de monolitos dispuestas a modo de palas en el agitador, W_{CAT} = 2.5 g, V_L= 725 cm^3) y reactor multimalla (4 piezas de malla apiladas y separadas por esferas de vidrio, W_{CAT} = 2.3 g, V_L= 14 cm^3). Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 1b y c. El tiempo espacial (τ), Figura 1b, se calculó como W_{CAT}/Q_L en los reactores que operan en continuo (monolítico



y multimalla) y como $t_r \cdot W_{CAT}/V_L$ para el discontinuo (monolítico agitado).

Figura 1. a) Fotografía de las diferentes estructuras 3D Fe/SiC empleadas en reacción, b) perfil temporal de conversión de fenol y c) evolución de la selectividad y el rendimiento a dihidroxibencenos con la conversión de fenol, en cada uno de los reactores.

La Figura 1b muestra que la conversión de fenol (x_{FEN}) en el reactor monolítico agitado aumenta más rápidamente con el tiempo espacial que en los otros dos reactores. Así, se alcanza una x_{FEN} = 42% a τ=16 g h/L, mientras que en el reactor multimalla esta conversión implica emplear un τ=200 g h/L y en el reactor lecho fijo monolítico supondría trabajar a otras condiciones de operación, ya que solo x_{FEN} = 25% a τ=245 g h/L con conversión total de H_2O_2. El reactor multimalla permite obtener la mayor x_{FEN}, 52%. Atendiendo a la selectividad de fenol a DHBZ (S_{DHBZ}) (Figura 1c), los resultados obtenidos son diferentes, ya que el reactor monolítico lecho fijo es el que presenta mayor S_{DHBZ}, mientras que el multimalla el menor (S_{DHBZ} = 95% monolito lecho fijo, 80% monolito agitado y 66% multimalla). A partir de una X_{FEN} de 20%, se observa en todos los reactores una caída debida a la sobreoxidación de los DHBZ. Con estos resultados, se concluye que aquellos sistemas de reacción con un menor volumen de líquido y una menor dispersión en el medio (estimada con los valores de Pe obtenidos a partir de las curvas DTR, no presentadas en este trabajo), las x_{FEN} obtenidas son inferiores pero la S_{DHBZ} mayor. Es decir, reacciones secundarias como la polimerización de fenol y la sobreoxidación de los productos de reacción, respectivamente, están menos favorecidas. Como resultado de la influencia en la x_{FEN} y la S_{DHBZ}, el rendimiento (Y_{DHBZ}, Figura 1c) se ve menos afectado. Sin embargo, se pude concluir que está más favorecido en el reactor monolítico agitado con Y_{DHBZ} = 30%.

Agradecimientos – Los autores agradecen al programa FEDER (EU) la financiación a través del proyecto RTI2018-095052-B-I00 ((MCIU/AEI/FEDER, UE). G. Vega agradece a la Universidad Autónoma de Madrid por la financiación del contrato Predoctoral a través de una beca FPI-UAM. I. Díaz agradece a la Comunidad de Madrid y al Fondo Social Europeo por la financiación recibida a través del contrato predoctoral PEJD-2019-PRE/IND-16861.

P-121

DESARROLLO DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS PARA LA SÍNTESIS DE ÁCIDO DIFENÓLICO A PARTIR DE ÁCIDO LEVULÍNICO

Tema: T5. Química fina.

E.G. Tane, Z. Ruiz-Bernal, M.A. Lillo-Ródenas, M.C. Román-Martínez
Grupo MCMA, Departamento de Química Inorgánica e Instituto Universitario de Materiales de Alicante (IUMAI. Facultad de Ciencias. Universidad de Alicante, Alicante, 03080, Spain.
** E-mail: mcroman@ua.es*

La biomasa lignocelulósica puede considerarse como una materia prima renovable, a partir de la cual es posible obtener combustibles y otros productos químicos de valor añadido. Una de las posibles vías de transformación de la biomasa es la hidrólisis en condiciones ácidas, obteniéndose una disolución con una concentración significativa de ácido levulínico (AL) que, a su vez, puede convertirse en otros productos de elevado valor añadido. Entre ellos se encuentra el ácido difenólico (DPA, del inglés *Diphenolic Acid*), el cual puede sintetizarse mediante condensación del AL con fenol en presencia de un catalizador ácido de Brönsted y sin la necesidad de utilizar disolvente (Figura 1). El DPA tiene interés como posible sustituto del bisfenol, compuesto que se emplea en la síntesis de policarbonatos y otros polímeros y tiene aplicación en la industria de lubricantes, adhesivos y pinturas.

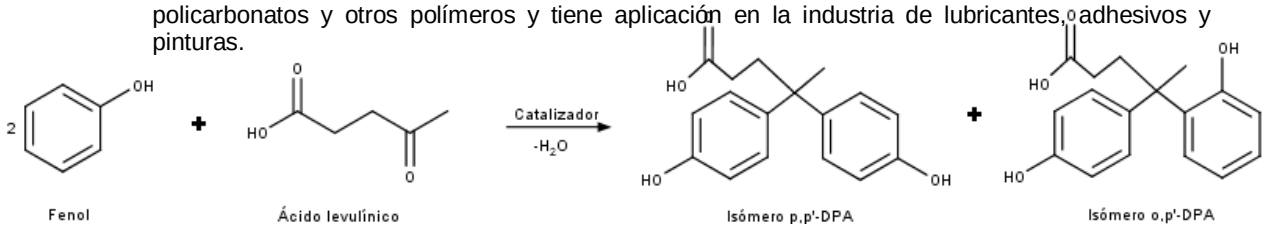


Figura 1. Reacción de condensación de ácido levulínico y fenol para obtener ácido difenólico.

Así, este estudio se dedica al desarrollo de catalizadores heterogéneos ácidos para llevar a cabo la síntesis de DPA a partir de AL. Los catalizadores empleados están basados en materiales de carbón, los cuales se han preparado por carbonización hidrotermal de biomasa lignocelulósica, concretamente cáscara de almendra, empleando disoluciones de ácidos minerales (ácido fosfórico y ácido sulfúrico). Además, también se ha utilizado como catalizador de referencia un carbón activado en polvo comercial, llamado SA-30, de la casa MeadWestvaco (ahora Ingevity Corporation, North Charleston, SC, USA). Algunos de los materiales de carbón se han tratado con H_2SO_4 concentrado con el fin de crear grupos sulfónicos y aumentar su acidez. Se trata de un estudio novedoso ya que la bibliografía no recoge estudios con catalizadores de estas características.

La reacción se lleva a cabo a 100ºC en un reactor de vidrio de 25 mL, bajo atmósfera de N_2, empleando 360 μL de AL, 900 μL de fenol, 25 μL de etanotiol (co-catalizador) y 50 mg de catalizador, durante 6 h en agitación (500 rpm). El análisis de productos se lleva a cabo mediante cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC, Agilent serie 1100) utilizando una columna C8 (Zorbax Eclipse XDB-C8 (4,6 x 150 mm, 5 μm) de Agilent) y un detector UV-Visible (270 nm).

Los resultados obtenidos muestran que, en ausencia de catalizador, no se obtiene DPA, lo que indica que la reacción no puede ser autocatalizada por el grupo carboxilo del AL. Cuando se emplean los materiales de carbón originales, es decir, sin haber sido tratados con ácido sulfúrico, tampoco se obtiene DPA. Sin embargo, utilizando los catalizadores sometidos al tratamiento de sulfonación sí se ha producido la síntesis de DPA ($9.8 \cdot 10^{-5}$ moles) con una relación entre los dos isómeros de aproximadamente 0.55 (p,p' : o,p').

Está en progreso el trabajo para mejorar las propiedades catalíticas de los materiales de carbón, pero hay que destacar que se ha demostrado que utilizando como catalizador un carbón procedente de la carbonización hidrotermal de la biomasa lignocelulósica se consigue obtener DPA, lo cual es un resultado prometedor y de especial interés desde un punto de vista económico y medioambiental.

Agradecimientos
Los autores agradecen la financiación económica a los proyectos PROMETEO/2018/076 (GV/Feder), RTI2018-095291-B-I00 y VIGROB-136 (Universidad de Alicante) y a Intrinsic Materials Ltd. por proporcionar la muestra IC-2. E.G. Tane agradece a la Sociedad Española de Catálisis (SECAT) la beca Introducción a la Investigación en Catálisis 2021.

SECAT 2021 Nuevos Retos de la Catálisis en Química, Medio ambiente y Energía
VALENCIA
18-20 OCTUBRE 2021

P-122

CARBONES MESOPOROSOS CO-DOPADOS CON NITRÓGENO Y AZUFRE COMO CATALIZADORES LIBRES DE FASE METÁLICA PARA LA HIDROGENACIÓN DE NITROARENOS.

Tema: T5. Química fina.

J. J. Villora-Picó, E. S. Duran-Uribe, M. M. Pastor-Blas, A. Sepúlveda-Escribano

Universidad de Alicante. Departamento de Química Inorgánica – Instituto Universitario de Materiales de Alicante (IUMA). Apartado 99, E-03080 Alicante, Spain.

jj.villora@ua.es

La reacción de hidrogenación de nitroarenos tiene gran interés debido a que las correspondientes anilinas son precursoras de compuestos de elevado valor añadido, como agroquímicos o fármacos. El uso de carbones activados como soporte de catalizadores metálicos es muy habitual en esta reacción debido a las propiedades texturales de estos materiales, que presentan una elevada área superficial. Además, estos soportes suelen ser inertes, por lo que no presentan interacciones con las moléculas involucradas. Esta baja reactividad depende de su química superficial, y puede ser incrementada por la presencia de heteroátomos tales como nitrógeno, azufre o fósforo. Además, estas modificaciones pueden también generar beneficios tales como una mejor distribución de la fase activa y una mayor estabilidad térmica, que provocan un aumento en la actividad catalítica del catalizador soportado. Recientemente ha crecido el interés en la preparación de carbones dopados con heteroátomos libres de fase metálica para su uso en catálisis, debido a las ventajas añadidas que presenta la ausencia del metal al reducirse el coste y obviarse el problema de un posible lixiviado de fase activa metálica al medio de reacción.

En este trabajo se han preparado carbones mesoporosos co-dopados con nitrógeno y azufre a partir de citrato cálcico como precursor del carbón y L-cisteína como fuente de nitrógeno y azufre. Para ello, se ha pirolizado una mezcla sólido-sólido de los precursores en un horno tubular a diferentes temperaturas con el fin de evaluar la influencia de la temperatura del tratamiento de pirólisis en la química superficial y las propiedades porosas de los materiales carbonosos resultantes. La actividad catalítica de los carbones dopados libres de fase metálica se ha evaluado en la reacción de hidrogenación de 1-cloro-4-nitrobenceno en fase líquida.

La porosidad de los carbones preparados se ha evaluado mediante adsorción de nitrógeno a -196 ºC. Como se observa en la Figura 1, en todos los casos se obtienen isotermas tipo IV, con su correspondiente ciclo de histéresis, características de sólidos mesoporosos. Cabe destacar que se han obtenido carbones mesoporosos sometiendo a los precursores tan solo a un tratamiento de pirólisis, sin necesidad de un posterior tratamiento de activación. Se observa un mayor volumen de mesoporos al aumentar la temperatura de pirólisis.

Se ha determinado la composición superficial de los carbones mediante XPS (Tabla 1). Todos ellos presentan un contenido en N superior al 4 at.% y de S entre 1-2 at.%. Tan solo se observa una ligera disminución de los porcentajes de N y S a elevadas temperaturas de pirólisis (950 ºC). En cuanto a la actividad catalítica, se han alcanzado valores de conversión total para la muestra pirolizada a mayor temperatura, con una selectividad hacia el 1-cloro-4-aminobenceno del 90 %.

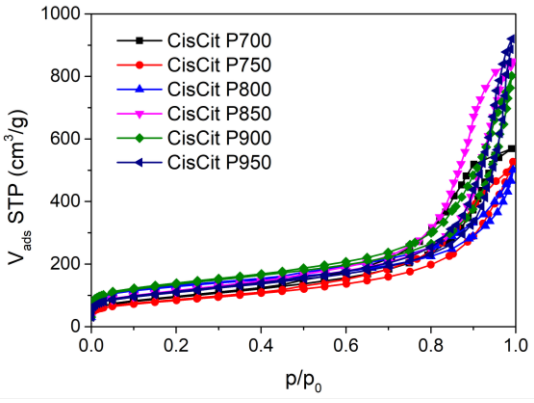


Figura 1. Isotermas de adsorción de N_2 a -196 ºC de los materiales preparados

Tabla 1. Composición química superficial en porcentaje atómico determinada mediante XPS

Sample	C 1s	N 1s	O 1s	S $2p_{3/2}$
CisCit P700	88.62	5.20	6.20	1.98
CisCit P750	88.78	5.60	6.17	1.46
CisCit P800	88.16	5.93	4.90	1.01
CisCit P850	89.19	5.62	3.82	1.39
CisCit P900	89.00	5.22	4.35	1.43
CisCit P950	91.08	4.21	3.73	0.99

P-123

OXIDACIÓN EN CONDICIONES SUAVES DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL, FURFURAL Y ALCOHOL FURFURÍLICO CATALIZADA POR NANOPARTÍCULAS DE RU SOBRE DISTINTOS SOPORTES

Tema: T5. Química fina.

V. Benavente Llorente[1,2], L. Rodríguez Pareja[2], G. Egea Castro[2], I. Moreno Gutiérrez[2], S. Gutiérrez-Tarriño[3], M. Álvarez[2], I. M. Rodríguez García[2], P. Oña Burgos[2,3]

1 INFIQC-CONICET, Dpto. de Fisicoquímica – Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba, Argentina
2 Departamento de Química y Física, Centro de Investigación CIAIMBITAL, Universidad de Almería, 04120, España
3 Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas (UPV-CSIC), Avda. de los Naranjos s/n, 46022, Valencia, España
pasoabur@upvnet.upv.es

La valorización catalítica de biomasa representa un camino prometedor para producción sostenible de productos basados en carbono. A modo de ejemplo, el 5-hidroximetilfurfural (HMF) puede obtenerse a partir de deshidratación de celulosa derivada de biomasa. La oxidación selectiva de HMF puede producir ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA), que sirve como monómero para la preparación de diversos polímeros como tereftalato de polietileno. Por lo tanto, el estudio de catalizadores selectivos para la valorización de biomasa reviste gran importancia en la bioeconomía circular.

En este trabajo se muestra la oxidación selectiva de biomoléculas como HMF, furfural (FAL) y alcohol furfurílico (AF) utilizando catalizadores de Ru heterogéneos soportados sobre carbono Vulcan, TiO_2, ZrO_2 y CeO_2 (Ver Fig.1). Se optimizaron condiciones de oxidación suaves, utilizando agua como solvente, una temperatura de 70ºC y H_2O_2 como oxidante.

En las condiciones optimizadas de reacción se observó que los catalizadores de Ru soportados sobre C presentaron mejores conversiones de HMF que los catalizadores con soportes de óxidos metálicos (Ver tabla 1). Además, el catalizador Ru-0,5@NC presentó una conversión similar a Ru-1@NC. En las condiciones estudiadas se observó una gran selectividad hacia ácido 5-formil 2-furoico (FFCA) y rendimientos del orden del 5-7% hacia FDCA. El rendimiento de FDCA pudo ser mejorado incrementando los equivalentes de H_2O_2, obteniéndose hasta un 15% en algunos casos.

Por otro lado, se observó que todos los catalizadores presentaron conversiones similares, de entre un 70-80% para las moléculas FAL y AF, presentando rendimientos hacia ácido 2-furoico y furfural, respectivamente, del orden del 10-20%.

En conclusión, los catalizadores de Ru soportados sobre C y soportes de óxidos metálicos constituyen materiales prometedores para la oxidación de HMF, FAL y AF en condiciones suaves. En particular, se logró la oxidación de HMF a FDCA en condiciones suaves, presentando conversiones del 90% y un rendimiento de obtención de FDCA del orden del 15%. Esto representa un resultado prometedor, considerando que catalizadores basados en C, utilizando masas de Ru similares presentaron un rendimiento hacia FDCA del orden del 3%.

Tabla 1. Conversión obtenida utilizando los distintos catalizadores, partiendo de 0,3 mmoles de reactivo, 60 mg de catalizador y 40 equivalentes de H_2O_2

Catalizador	HMF	FAL	AF
Ru-1@NC	92	66	80
Ru-0,5@NC	98	78	70
Ru-1@TiO_2	66	73	75
Ru-1@ZrO_2	77	80	89
Ru-1@CeO_2	38	70	81

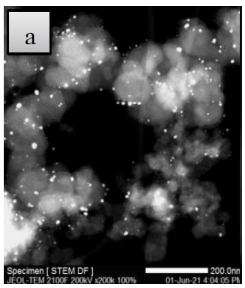


Figura 1. Imágenes tomadas por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución de catalizador Ru-1@NC-800.

Agradecimientos
Los autores agradecen a la AYUDAS A LA I+D+i, EN EL ÁMBITO DEL PLAN ANDALUZ DE INVESTIGACIÓN, DESARROLLO E INNOVACIÓN (PAIDI 2021) con referencia P20_01027. V. Benavente Llorente agradece a la asociación universitaria iberoamericana de postgrado y a la Consejería de Transformación Económica, Industria, Conocimiento y Universidades de la Junta de Andalucía, como patrocinadores del programa de becas postdoctoral con referencia AUIP-21-C225-VBL.

SECAT 2021
Nuevos Retos de la Catálisis en Química, Medio ambiente y Energía
VALENCIA
18-20 OCTUBRE 2021

P-124

PROPIEDADES HIDRÓFILAS-HIDRÓFOBAS DE RECUBRIMIENTOS DE TIO_2 MULTIFUNCIONALES SOBRE SUSTRATOS DE DIFERENTE NATURALEZA

Tema: T6. Catalizadores multi-funcionales.

L. Nuñez[1], S. Fernández[2], B. Díaz[3], B. Sánchez[1], **S. Suárez[1]**

[1] *FOTOAIR, Dpto. Energía, CIEMAT, Avda. Complutense 40, 28040 Madrid.*silvia.suarez@ciemat.es
[2] *Unidad de Energía Solar Fotovoltaica, Dpto Energía, CIEMAT.*
[3] *Dpto. Desarrollo Técnico, Liderkit, Jaen.*

El desarrollo de recubrimientos multifuncionales que combinen diferentes propiedades, es una de las líneas de investigación de mayor interés en la actualidad. Son ampliamente conocidas as propiedades fotocatalíticas que presentan los recubrimientos de óxido de titanio para la degradación de contaminantes. El dopado del óxido de titanio con nanopartículas de plata, promueve la adsorción de luz en la región del espectro visible, ampliando el rango fotoactivo útil. Una de las propiedades que se buscan en este tipo de recubrimientos, es el desarrollo de materiales autolimpiantes, bien mediante el desarrollo de materiales hidrófilos o hidrófobos. Esto es especialmente interesante en materiales de construcción, recubrimientos de edificios, ventanas y elementos decorativos, ya que facilita su mantenimiento. El ángulo de contacto que se genera entre una gota, generalmente de agua, y la superficie de un sustrato, permite determinar el grado de hidrofilia-hidrofobia de la superficie. En general, se consideran materiales hidrófilos, cuando el ángulo de contacto es inferior a 90° e hidrófobos cuando el ángulo de contacto es superior a este ángulo. Por otro lado, se considera un material superhidrófilo o superhidrófobo cuando el ángulo de contacto es inferior a 10° o superior a 150° respectivamente. La naturaleza del soporte y la técnica de deposición del semiconductor son parámetros que establecerán las propiedades del recubrimiento y del material final. La resistencia térmica del sustrato determinará la temperatura de calcinación final del material. Es necesario establecer una temperatura óptima que permita la cristalización del óxido de titanio, evitando la difusión de posibles cationes presentes en el sustrato a la película fotoactiva. Esto puede afectar de forma adversa a las propiedades del material. En esta comunicación se recogen los principales resultados obtenidos para láminas delgadas basadas en TiO_2 y TiO_2-Ag, sobre sustratos de diferente naturaleza. Se han seleccionado soportes de vidrio, aluminio y poliméricos, como materiales representativos más empleados en construcción. Así, se ha estudiado las propiedades fotocatalíticas de estos materiales en la eliminación de contaminantes en aire y la variación de la hidrofilia-hidrofobia por la presencia de radiación UV-A. Este fenómeno se conoce como superhidrofilia inducida, cuyo esquema se muestra en la Figura 1a.

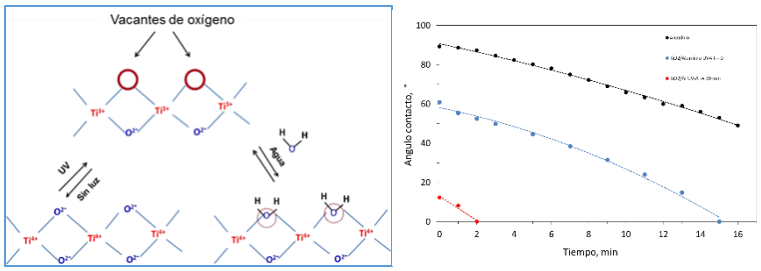


Figura 1-a) Esquema del proceso de hidrofilia fotoinducida, **b)** Variación del ángulo de contacto con el tiempo para TiO_2/Aluminio**.**

Se han estudiado las propiedades de los materiales iniciales, así como el efecto que produce la incorporación de recubrimientos de TiO_2 y TiO_2-Ag en dichas propiedades. Se han seleccionado dos técnicas de deposición: la técnica de inmersión o *dip-coating* mediante la síntesis de un sol de TiO_2 y la pulverización catódica a partir de un blanco cerámico de TiO_2. Las propiedades hidrófilas-hidrófobas se han determinado mediante la medición del ángulo de contacto. Además, se ha estudiado la evolución del ángulo de contacto con el tiempo, tanto en ausencia como en presencia de radiación UV-A de baja potencia. Un ejemplo de los resultados obtenidos se muestra en la Figura 1b, para recubrimientos de TiO_2 sobre aluminio. De forma complementaria, se ha determinado la capacidad de estos materiales en la oxidación fotocatalítica de compuestos orgánicos volátiles. Este trabajo, supone un avance en el conocimiento del comportamiento de estos materiales y los parámetros a tener en cuenta para el desarrollo de recubrimientos que combinen propiedades autolimpiantes y descontaminantes. Así, se analizará y discutirá el efecto de la naturaleza del sustrato y su rugosidad en la hidrofilia-hidrofobia del material y en sus

propiedades fotocatalíticas. Por otro lado, se profundizará en el efecto de la naturaleza del método de deposición y la incorporación de nanopartículas de plata, en dichas propiedades.

P-126

CONVERSIÓN DIRECTA DE GLUCOSA A 5-HMF UTILIZANDO MOFS Y ÁCIDOS POLIOXOMETÁLICOS

Tema: T6. Catalizadores multi-funcionales.

M.Lara-Serrano[1], S.Morales-delaRosa[1], J.M.Campos-Martin[1], V.K. Abdelkader-Fernández[2], L.Cunha-Silva[2] and S.S. Balula[2].
[1]Grupo de Energía y Química Sostenible (EQS), Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, c/Marie Curie, 2 Cantoblanco, 28049, Madrid, España.
[2]REQUIMTE/LAQV, Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre, 4169-007 Porto, Portugal.
m.lara.serrano@csic.es

El 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) es una molécula precursora de una amplia gama de productos de alto valor añadido a nivel industrial, por esta razón el estudio de su obtención a partir de glucosa, la hexosa más abundante en la biomasa lignocelulósica, despierta tanto interés. La producción de 5-HMF a partir de glucosa se produce en dos pasos con diferentes catalizadores: un catalizador de tipo Lewis para la isomerización de glucosa a fructosa y un catalizador de tipo Brønsted para la deshidratación de fructosa y transformación a 5-HMF. Por esta razón, se han escogido catalizadores Metal Organic Frameworks (MOFs) como ácido de Lewis y un ácido polioxometato (POM) como ácido de Brønsted que son activos respectivamente para cada reacción. El estudio de esta reacción se llevará a cabo de dos formas: en la primera se añadirán los catalizadores MOF y POM de forma separada (MOF+POM) y en la segunda se añadirá el POM encapsulando por síntesis dentro del MOF (POM@MOF). Las reacciones se llevaron a cabo en reactores de tanque agitado y se añadió una disolución de glucosa al 1 % en 5 ml de ɣ-valerolactona (GVL)-10%H_2O en presencia del catalizador. El estudio se realizó a 140 ºC y diferentes tiempos de reacción. El seguimiento de la reacción se realizó por HPLC.

En las figuras 1 y 2 se muestran los rendimientos a 5-HMF frente al tiempo para los dos estudios diferentes de reacción (MOF+POM y POM@MOF). En ambos casos se observó la formación de 5-HMF con unos perfiles de rendimientos similares, aunque con algunas ligeras mejoras para los (POM@MOF) excepto para el HSiW@FeBTC que se mantiene igual. Los mejores datos y más relevantes fueron los que se obtuvieron con el MIL-101(Cr) y MIL-53(Al) en ambos estudios, los cuales, presentan un aumento del rendimiento a lo largo del tiempo hasta un 40% después de 480 min de reacción. Sin embargo, las otras combinaciones de los diferentes catalizadores presentan un menor aumento del rendimiento que no superan en ningún caso el 20%, con estabilización desde tiempos cortos independientemente del método estudiado. Se realizaron estudios de reutilización de los catalizadores y el más eficiente fue el HSiW@MIL-101(Cr) con hasta 6 ciclos de reutilización. En cada ciclo de estudio consecutivo, se observó una pérdida del catalizador POM en la estructura del catalizador, lo que produjo una disminución del rendimiento a 5-HMF y un aumento del rendimiento a fructosa en el medio.

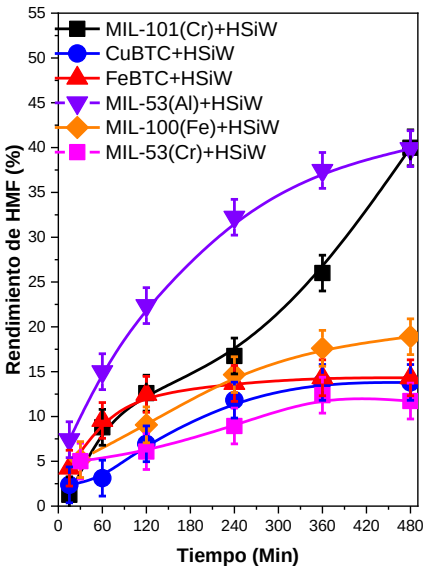


Figura 8. Rendimiento de 5-HMF para catalizadores añadidos de forma separada (MOF+POM).

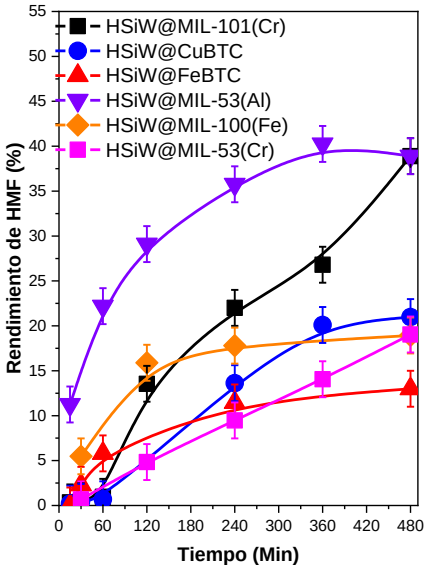


Figura 9. Rendimiento de 5-HMF para catalizadores POM@MOF sintetizados.

P-127

COBALT NANOCLUSTERS COVER BY N-DOPED CARBON LAYERS AS CORE-SHELL FOR TANDEM REACTIONS IN AQUO MEDIA MEDIATED BY CHEMIOSELECTIVE NITROARENE HYDROGENATION.

Tema: T6. Catalizadores multi-funcionales.

S. Gutiérrez-Tarriño,[1] S. Rojas-Buzo,[1] C. W. Lopes,[2] G. Agostini,[3] J. J. Calvino,[4,5] A. Corma[1] and P. Oña-Burgos.[1,6]

[1]Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas (UPV-CSIC), Avda. de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, Spain.
[2]Institute of Chemistry, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brazil.
[3]CELLS-ALBA Synchrotron Radiation Facility, 08290 Cerdanyola del Valles, Barcelona, Spain.
[4]Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, Campus Río San Pedro S/N, Puerto Real 11510, Cádiz, Spain.
[5]Instituto Universitario de Investigación de Microscopía Electrónica y Materiales (IMEYMAT), Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, Campus Río San Pedro S/N, Puerto Real 11510, Cádiz, Spain
[6]Department of Chemistry and Physics, Research Centre CIAIMBITAL, University of Almería, Ctra. Sacramento, s/n, 04120 Almería, Spain.
silgutar@doctor.upv.es

The reduction of nitroarenes is an important process to produce anilines and their functionalized derivatives, which are key organic intermediates for several processes. In addition, they also represent essential building blocks for the preparation of novel highly valuable organic compounds as they can easily undergo further derivatization reactions. In this sense, the development of active and selective non-noble metal-based catalysts for the chemoselective reduction of nitrocompounds able to work in aquo media under mild conditions is an attractive research area.

Herein, the synthesis of subnanometric and stable cobalt nanoclusters cover by N-doped carbon layers as core-shell (**Co@NC-800**) for the chemoselective reduction of nitroarenes is reported. The **Co@NC-800** catalyst was prepared by the pyrolysis of $Co(tpy)_2$ complex impregnated on vulcan carbon. In fact, the employment of a molecular complex based on six N-Co bounds drives the formation of a well-defined and distributed cobalt core-shell nanoclusters cover by N-doped carbon layers. In order to elucidate its nature this has been fully characterized by employing several advanced techniques such as TPR, HAADF-STEM, PXRD, XPS and EXAFS. The presence of nitrogen in the graphitic carbon and the polar reaction conditions helps with the heterolytic cleavage of H_2, which was demonstrated by isotopic exchange experiments.

In addition, this as-prepared catalyst showed high activity, chemoselectivity and stability toward the reduction of a wide range of substituted nitroarenes containing electron-donating and electron-withdrawing groups at different ring positions with H_2 under mild reaction conditions and water as a green solvent (Figure 1). Furthermore, **Co@NC-800** is highly active for one-pot synthesis of several secondary amines from a variety of nitroarenes and benzaldehyde and for one-pot synthesis of several N-aryl substituted isoindolinone derivatives from 1-formylbenzoic acid and several nitroarenes also using water as a solvent (Figure 1). Finally, IR adsorption experiments have been carried out to explain the chemoselectivity of the **Co@NC-800** for the nitro towards the alkene function, considering that the adsorption properties of substrate molecules will be affected by the chemical state of Co. Finally, based on diffraction and spectroscopic studies, metallic cobalt nanoclusters with surface CoN_x patches have been proposed as the active phase in **Co@NC-800** material. This work provides new insights into the design of non-noble metal catalysts for heterogeneous catalytic applications.

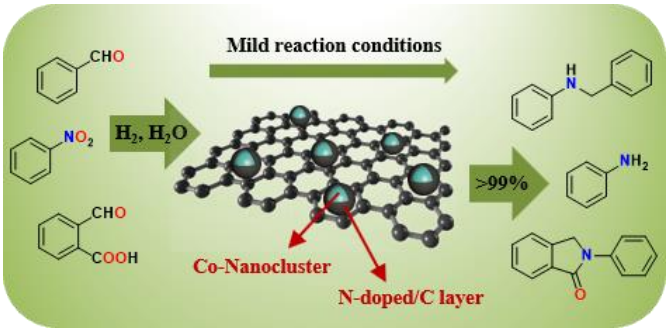


Figure 1. Co@NC-800 catalyzed the chemoselective reduction of nitroarenes and the one-pot synthesis of secondary aryl amines and isoindolinones in aquo media under mild reaction conditions.

P-128

LDH-SUPPORTED METAL NANOPARTICLES AS MULTIFUNCTIONAL CATALYSTS FOR THE A-ALKYLATION/ALKENYLATION OF CARBOXYLIC ACID DERIVATIVES USING PRIMARY ALCOHOLS

Tema: T6. Catalizadores multi-funcionales.

L. Izquierdo Aranda[1], R. Adam[1], J. R. Cabrero Antonino[1]
Instituto de Tecnología Química. Universitat Politécnica de València-Consejo Superior Investigaciones Científicas (UPV-CSIC)
Avda. de los Naranjos s/n, 46022, València (Spain)
E-mail: lizqara@itq.upv.es

Lamellar Double Hydroxides (LDH) with the general formula $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}(OH)_2]^{x+}A^{n-}_{x/n}\cdot mH_2O$ ($0 < x < 1$) are anionic-layered double-hydroxides (brucite-like structure) constituted by different relative compositions of a divalent (M^{2+}) and a trivalent (M^{3+}) metal cation, containing compensating anions and water in the interlayer space. These solid nanostructurated materials exhibit interesting basic properties that make them suitable supports and catalysts for its application in base-catalyzed organic transformations. Interestingly, just by changing the metal composition, nature of the metal and/or interlayer anion, tailor-made solid materials with the desired structural and chemical properties can be efficiently produced.

α-Alkylation and α-alkenylation of carboxylic acid derivatives (amides and esters, but also nitriles) using alcohols as green alkylation agents constitutes an elegant and powerful approach to modify broadly available amides, esters and nitriles. This sustainable C-C bond-forming transformation can undergo either via hydrogen borrowing mechanism or by simple oxidation of the alcohol, both cases entailing an α-enolization step of the carboxylic acid derivative. Interestingly, this approach serves as a widely-applicable and direct way for synthetizing highly-valuable molecules in a more economic and environmentally-benign fashion, when compared with the traditional methods employing alkyl halides. However, the lower Brönsted acidity of the α-hydrogen in carboxylic acid derivatives, in comparison with aldehydes/ketones, makes their α-enolization process a great challenge normally requiring strong homogeneous bases to proceed.

In this work, preliminary results have showed that nanoagregates of different transition metals can be efficiently stabilized on to LDH surfaces with different metal compositions or their derived mixed oxides obtained by calcination of parent LDHs in air at 450 ºC. Through this method, multifunctional nanocatalysts active and selective for the intermolecular α-alkylation of nitriles or oxindoles with primary alcohols via hydrogen borrowing mechanism are generated. Furthermore, α-alkenylation of nitriles or oxindoles in its intermolecular fashion and of alcohol-amide or alcohol-ester substrates by intramolecular cyclisation allows to produce a wide range of bioactive compounds including α-functionalized nitriles and oxindoles, 2-quinolones and 2-chromenones in good yields.

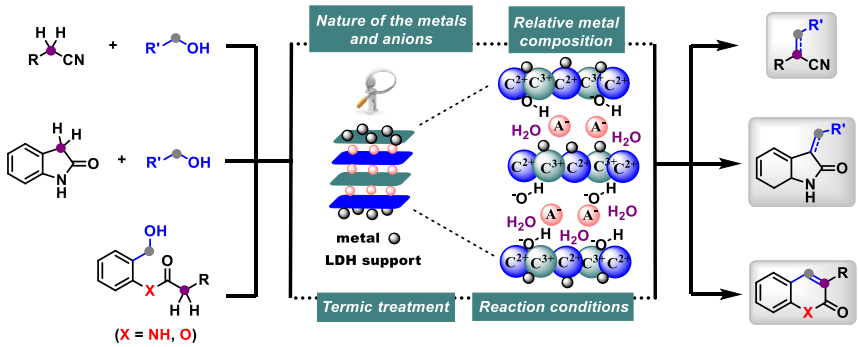


Figure 9. α-Alkylation or alkenylation of carboxylic acid derivatives with primary alcohols using LDH-supported metal nanoparticles under aerobic or anaerobic conditions.

Aknoledgements
This work was supported by the SEJI (Subvencions Excelencia Juniors Investigadors, grants SEJI/2019/006 and SEJI/2020/013) program funding from Generalitat Valenciana and RETOS I+D+i program from MICINN (PID2019-109656RA-I0 / AEI / 10.13039/501100011033). L. Izquierdo Aranda thanks to the SEJI project for the contract. R. A. thanks to the project that gave rise to these results that received the support of a fellowship from "La Caixa" Foundation (ID 100010434). The fellowship code is LCF/BQ/PI18/11630023. J. R. Cabrero Antonino thanks to MICINN from Spanish Government for a Ramón y Cajal contract (ref. RYC-2017-22717).

P-129

HYBRID ORGANIC-INORGANIC NANOPARTICLES WITH ASSOCIATED FUNCTIONALITY. SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND APPLICATION.

Tema: T6. Catalizadores multi-funcionales.

A. Coloma[1], A. Velty[1], U. Díaz[1].

[1]Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los Naranjos s/n, E-46022 Valencia, Spain
acolmol@itq.upv.es

Within the last years, the importance of sustainable chemical processes has increased. These processes aim to carry out more efficient chemical reactions by using less hazardous reactants and solvents. Tandem and one-pot reactions are included among these sustainable processes. They allow chemical transformations without the isolation of reaction intermediates and a reduction of the number of steps and by-products formed. For this kind of reactions, the development of hybrid catalysts with different and well-stabilised active sites is required so that each one can participate in one of the reaction steps, independently. In this context, the present project is focused on the development of hybrid organic-inorganic catalysts based on silica nanoparticles functionalized with octadecyl, alkyl-thiol and/or alkyl-amino groups, as shown in Figure **1**. The resultant materials can be used in one-pot reactions. On the other hand, within heterogeneous catalysis, 5-hydroxymethylfurfural (HMF) is considered as a platform molecule, as it can be used for the green production of plastics and fuels from biomass compounds. The synthesized catalysts containing acid functionality can be applied in the generation of HMF from fructose dehydration. The microwave assisted reactions achieved a maximum of 60 % yield at 180 ºC in only 3 minutes (Figure **2**). These results show that the proposed synthesis is a fast and effective way to obtain multi-functional nonporous silica nanoparticles with application as catalysts in highly interesting catalytic processes.

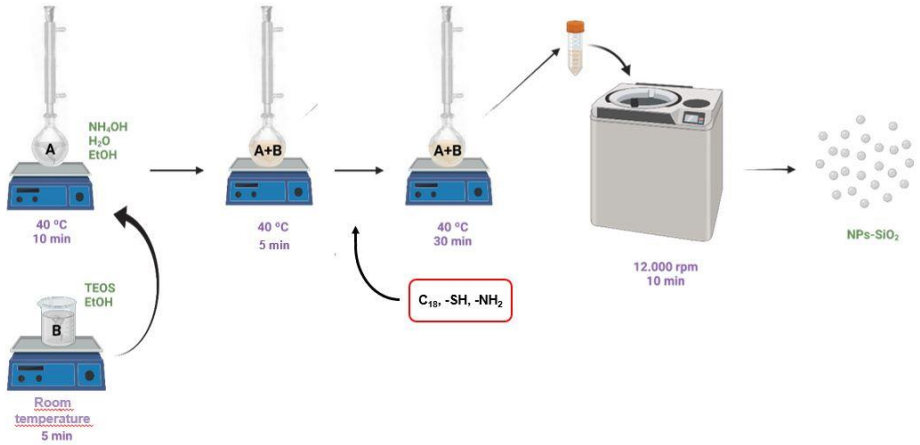
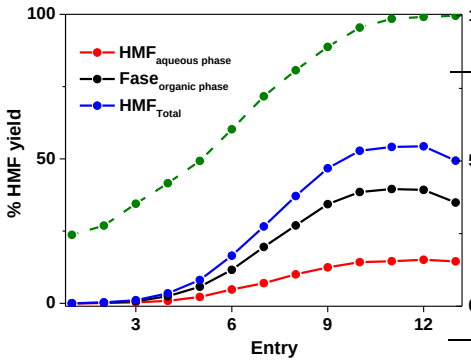


Figure 1. Stöber method scheme and conditions used for nanoparticles synthesis and functionalization.



Entry	Reaction conditions	Entry	Reaction conditions
1	100ºC 2 min	8	150ºC 11 min
2	120 ºC 2 min	9	160ºC 10 min
3	120ºC 4 min	10	170 ºC 5 min
4	130 ºC 2 min	11	180ºC 3 min
5	140ºC 1.5min	12	180ºC 5 min
6	150ºC 1.5min	13	190ºC 5 min
7	150ºC 7 min		

Figure 2. Left: HMF yield (continuous lines) and fructose conversion (green discontinuous line) depending on reaction conditions. Right: Table indicating reaction conditions. Reaction composition: 300 mg fructose solution 44 % wt, 900 mg methyl-isobutyl ketone:1-butanol 70:30. Acid functionalized silica nanoparticles as catalyst.

P-130

PDFE MOF-DERIVED COMPOSITES AS MULTIFUNCTIONAL ELECTROCATALYSTS FOR OXIDATION AND REDUCTION REACTIONS

Tema: T6. Catalizadores multi-funcionales.

J. Martínez[1], J. Mazarío[1], J. L. Olloqui-Sariego[2], J. J. Calvente[2], G. Mínguez Espallargas[3], M. Domine[1] and P. Oña-Burgos[1,4]

1 Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas (UPV-CSIC), Avda. de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, Spain.

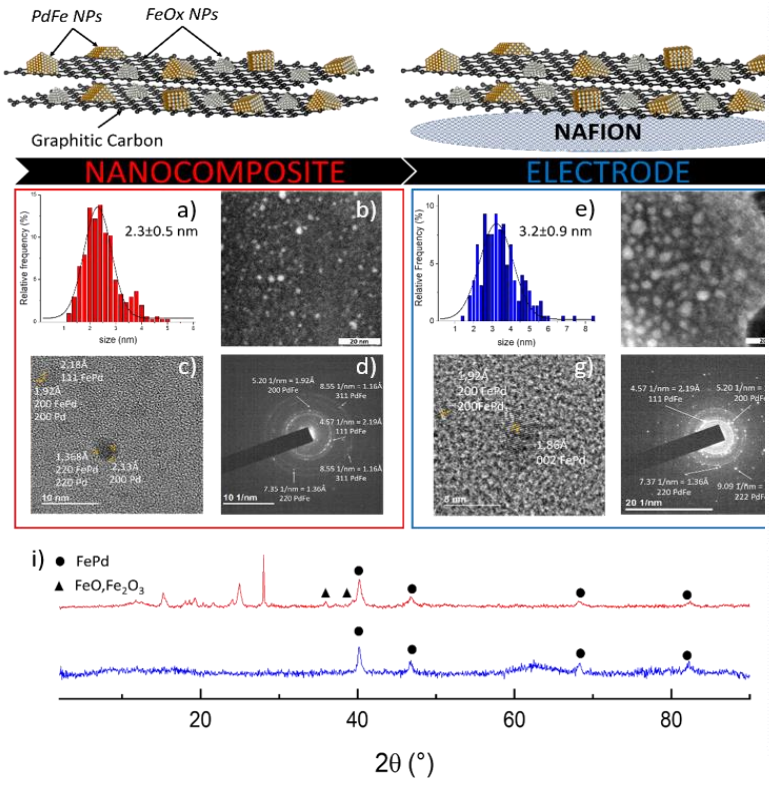
2 Departamento de Química Física. Universidad de Sevilla. Profesor García González 1. 41012 Sevilla. Spain.

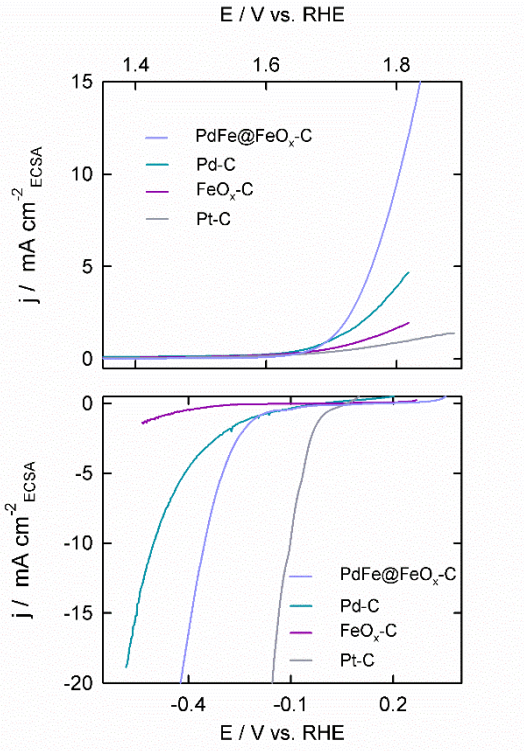
3 Instituto de Ciencia Molecular (ICMol), Universidad de Valencia, c/Catedrático José Beltrán, 2, 46980 Paterna, Spain.

4 Department of Chemistry and Physics, University of Almería, Ctra. Sacramento, s/n, Almería, E-04120, Spain.

jsmartin@itq.upv.es

Recently, we have shown a soft and tailored transformation of a PdFe-MOF into Fe-doped Pd-NPs supported on FeO_x@C improving the nature of the generated material against other synthetic strategies. In this regard, a controlled decomposition of the PdFe-MOF upon in situ generation of aniline leads to the formation of ultra-small PdFe-NP (HER active) and iron oxide (OER active). In this sense, this material can be considered as an excellent concurrent alternative for covering both reactions making up the water splitting together with. Based on that, herein, we have employed this catalyst to build electrodes for the half-reactions involved in water splitting and oxygen electrodes for OER and ORR. The resulting electrodes are contrasted structurally and catalytically with Pd and Fe nanoparticles. Besides, the stability of electrodes was assessed by measuring leaching and





employing long experiments and different characterization techniques of electrodes were carried out post-catalysis.

Figure 1. (left) (a) PdFe@FeOx-C particle size distribution (red), (b) and (c) respesctively HR-STEM micrograph and TEM image with measured interplanar distances of PdFe@FeOx-C nanocomposite. (d) SAED patterns of PdFe@FeOx-C. (e) PdFe@FeOx-C/NAFION particle size distribution (blue), (f) and (g) respesctively HR-STEM micrograph and TEM image with measured interplanar distances of PdFe@FeOx-C/NAFION electrode. (h) SAED patterns of PdFe@FeOx-C/NAFION. (i) XRD patterns of PdFe@FeOx-C (red), PdFe@FeOx-C/NAFION (blue). **Figure 2. (right)** OER (Top panel) and HER (bottom panel) polarization curves recorded at 5 mVs^{-1} and 1500 rpm

(left panels) of a pyrolytic graphite electrode modified with the indicated nanomaterial and coated with Nafion 1% w/w, in a solution containing 1M KOH at 25ºC.

P-131

MEASUREMENT OF ADSORPTION AND DIFFUSION PARAMETERS OF A BIFUNCTIONAL NICKEL-TITANOSILICATE CATALYST FOR THE CO_2 HYDROGENATION TO METHANE

Tema: T6. Catalizadores multi-funcionales.

A. Cañada-Barcala[1], G. Pascual-Muñoz[1], R. Calero-Berrocal[1], M. Larriba[1], V. I. Águeda Maté[1], J. A. Delgado Dobladez[1].
1 Grupo de Catálisis y Procesos de Separación (CyPS), Departamento de Ingeniería Química y de Materiales, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España.
acanad01@ucm.es

The continued consumption of fossil fuels worldwide has led to an alarming increase in the concentration of carbon dioxide in the atmosphere, which, together with other greenhouse gases, contributes to global climate change. In 2016, atmospheric CO_2 levels officially surpassed 400 ppm, exceeding the so-called safe level by 50 ppm. In order to reduce the concentration of this gas in the atmosphere, the most sustainable and technically feasible option is the capture and utilization of CO_2. Regarding the use of carbon dioxide, in recent years, there has been a significant increase in the number of publications related to the use of CO_2 as a raw material in the production of fuels and chemical products of interest. Its use in the hydrogenation of CO_2 to methane, known as the Sabatier Reaction (1), is a promising option for large-scale energy storage in a form directly usable in the current infrastructure.

$$CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O \qquad \Delta H_r^0 = -165\frac{kJ}{mol} \qquad (1)$$

The Sabatier reaction is limited by equilibrium. Therefore, to achieve high CO_2 conversions without having to work at too high pressures, the idea of using bifunctional catalysts capable of adsorbing the water produced in the reaction arises. In this way, the equilibrium is shifted towards methane production.

In the present work, the bifunctional adsorbent-catalyst of nickel-titanosilicate ETS-4 (NiETS-4) has been synthesized by ion exchange methodology to test its capacity as a water-selective adsorbent and compare it with NaETS-4 itself. This study has been carried out through chromatographic pulses. The diffusional and equilibrium parameters were obtained at 200, 250, 300, and 350 ºC from a kinetic model fitted to the experimental pulses. The parameters obtained for the bifunctional NiETS-4 catalyst are shown in Table 1.

Table 1: Diffusional and equilibrium parameters obtained for NiETS-4 with the theoretical model. K_H is the Henry Constant, ds/r^2 is the reciprocal diffusion time constant

Temperature (ºC)	$K_{H,H2O}$ (mol/kg·Pa)	$K_{H,CO2}$ (mol/kg·Pa)	ds/r^2_{H2O} (s^{-1})	ds/r^2_{CO2} (s^{-1})
200	$2.52\cdot10^{-5}$	$5.37\cdot10^{-6}$	$1.70\cdot10^{-3}$	$1.96\cdot10^{-2}$
250	$2.50\cdot10^{-5}$	$3.79\cdot10^{-6}$	$7.53\cdot10^{-3}$	$6.68\cdot10^{-2}$
300	$2.37\cdot10^{-5}$	$1.39\cdot10^{-6}$	$2.57\cdot10^{-2}$	$1.84\cdot10^{-1}$
350	$1.94\cdot10^{-5}$	$1.23\cdot10^{-6}$	$7.20\cdot10^{-2}$	$4.31\cdot10^{-1}$

The results show that the Henry constant is an order of magnitude higher for water with respect to CO_2, thus adsorbing H_2O selectively. The reciprocal diffusion time constant is an order of magnitude higher at each temperature for CO_2 due to the lower affinity of this compound on the bifunctional catalyst.

Acknowledgments: Financial support from the Ministry of Economy and Competitiveness of Spain through project CTM2017-84033-R is gratefully acknowledged. Andrés Cañada-Barcala thanks Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades for awarding him an FPU grant (FPU19/01451) and Gonzalo Pascual-Muñoz thanks Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades for awarding him an FPI grant (PRE2018-084805)

SECAT 2021 Nuevos Retos de la Catálisis en Química, Medio ambiente y Energía
VALENCIA
18-20 OCTUBRE 2021

P-132

ESTUDIO DE LA REACCIÓN MULTIPASO DE TRANSFORMACIÓN DE XILOSA EN Γ-VALEROLACTONA MEDIANTE FLUJO CONTINUO

Tema: T6. Catalizadores multi-funcionales.

N. Lázaro[1*], M. Ronda Leal[1], A.A. Romero Reyes[1], R. Luque[1,2]

[1] Departamento de Química Orgánica Universidad de Córdoba, Edificio Marie Curie (C 3), Campus de Rabanales, Ctra Nnal IV-A, Km 396, E14014 Córdoba, España.
[2] Peoples Friendship University of Russia (RUDN University), 6 Miklukho-Maklaya str.,117198 Moscow, Russia.

bt2laron@uco.es

1. Introducción

La importancia de la producción de γ-valerolactona (GVL) radica en sus diversas aplicaciones como disolvente o precursor de compuestos químicos de interés en diversas áreas, como son el ácido valérico o el 2-metiltetrahidrofurano, entre otros. La síntesis de GVL puede llevarse a cabo bien a partir de la hidrogenación del ácido levulínico o de alguno de sus ésteres, así como de derivados hemicelulósicos como la xilosa, los cuales proceden de una materia prima sostenible como es la biomasa lignocelulósica a través de diversas reacciones. Esta hidrogenación se puede llevar a cabo mediante el empleo de hidrógeno molecular o utilizando alcoholes (e.j. etanol, 2-propanol) como agentes donadores de hidrógeno, los cuales poseen un elevado potencial para dichos procesos de transferencia de hidrógeno, siendo algunos de ellos potencialmente derivables de la biomasa (por ejemplo el etanol). Por otro lado, como catalizadores para efectuar dicha hidrogenación, tradicionalmente, se han utilizado materiales basados en metales nobles como Ru, Pd y Pt.
En este trabajo se ha estudiado la compleja transformación multipaso de xilosa en GVL utilizando materiales basados en Al-SBA-15 funcionalizados con diferentes metales Zr, Ru y Au en distintas proporciones para obtener los mejores resultados catalíticos en un solo paso empleando un reactor en flujo contínuo.

2. Experimental

Se han sintetizado materiales mesoporosos tipo Al-SBA-15 con diferente proporción molar Si/Al (10, 20 y 60), posteriormente funcionalizados mediante molienda mecanoquímica con circonio en diferentes relaciones Al/Zr (0,1 y 0,05) además de rutenio y oro. Asimismo, se ha llevado a cabo la caracterización textural y estructural de los mismos mediante diferentes técnicas como difracción de rayos-X y porosimetría de adsorción-desorción de nitrógeno entre otras. La conversión de la xilosa a GVL se ha llevado a cabo en un reactor de flujo continuo (Phoenix Flow Reactor) bajo condiciones experimentales optimizadas: 200ºC, 30 bar presión, 0.1 mL min^{-1}.

3. Resultados

Los catalizadores sintetizados soportados en Al-SBA-15 funcionalizados mediante molienda mecanoquímica, muestran una estructura típica de materiales SBA-15, con unas isotermas del tipo IV según la clasificación de la IUPAC, características de sólidos mesoporosos. En un estudio preliminar de la actividad catalítica en flujo continuo de los materiales sintetizados, se ha investigado la influencia de la relación Si/Al en los materiales (10, 20 y 60, respectivamente) en la reacción de obtención de xilosa, siendo los materiales con relación Si/Al 20 los que muestran mejor rendimiento hacia la producción de productos intermedios en la degradación de xilosa. A su vez, la funcionalización con circonio en diferentes relaciones molares Al/Zr (0,1 y 0,05, respectivamente) ha sido también evaluada, junto con diversos contenidos de Au y Ru respectivamente, obteniéndose unos resultados iniciales prometedores.

Agradecimientos

N. Lázaro agradece al MINECO por el contrato FPI (REF PRE2020-092844) asociado al proyecto PID2019-109953GB-100.

P-133

SYNTHESIS OF MULTIFUNCTIONAL (MOF-OXIDE-METAL) PHOTOCATALYSTS BY REACTIVE SEEDING

Tema: T6. Catalizadores multi-funcionales.

A. Echaniz[1], M. Imizcoz[1], F. Almazán[1], I. Pellejero[1], L.M. Gandía[1].
1 Institute for Advanced Materials and Mathematics (INAMAT2), Universidad Pública de Navarra (UPNA), Campus de Arrosadia, 31006 Pamplona, España.
e-mail: ***fernando.almazan@unavarra.es***
twitter: ***@MofoxProject***
Instagram: ***@mofox_project***

The chemical reduction of carbon dioxide appears as a promising strategy for energetic and environmental concerns, since light hydrocarbons can be generated and used as fuels – while CO_2 is eliminated simultaneously. Photoreduction of CO_2 taking the sunlight as the only source of energy (light and heat) lowers down the carbon footprint of the process. This clean and sustainable process (Figure 1) is technologically challenging: it requires the development of complex devices (microreactors) able to absorb sunlight and use it to perform the desired reactions (multifunctional photocatalyst), mimicking the photosynthesis process occurring on plant leaves.

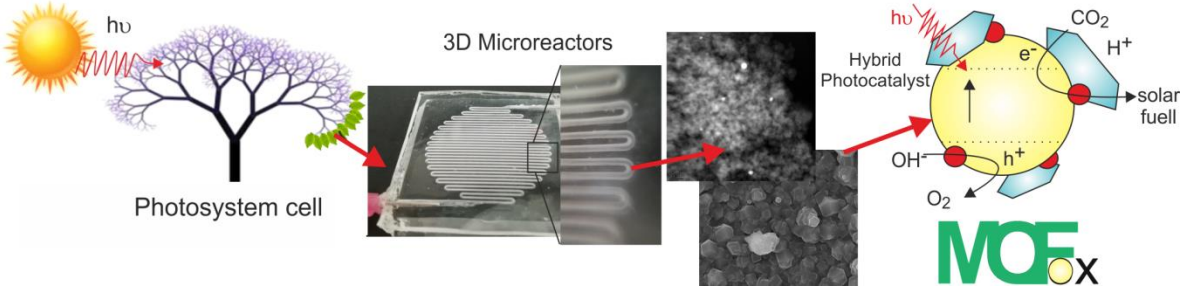


Figure 1- Scheme of the photocatalytic system based on microreactors doped with hybrid photocatalysts.

The microreactor is the body of the system – it must guarantee the good contact between catalyst, reactants, and light – and the catalyst is the material chemically responsible of conducting the complex reactions. The good integration of both is crucial to achieve high conversion. In this work, we propose the use of hybrid photocatalysts based on MOFs (Metal Organic Frameworks) synthesized by reactive seeding on the reactor walls directly from their metallic oxide precursors (Figure 2). Furthermore, the in-situ synthesized materials can be doped with metal nanoparticles to achieve hybrid multifunctional photocatalysts.

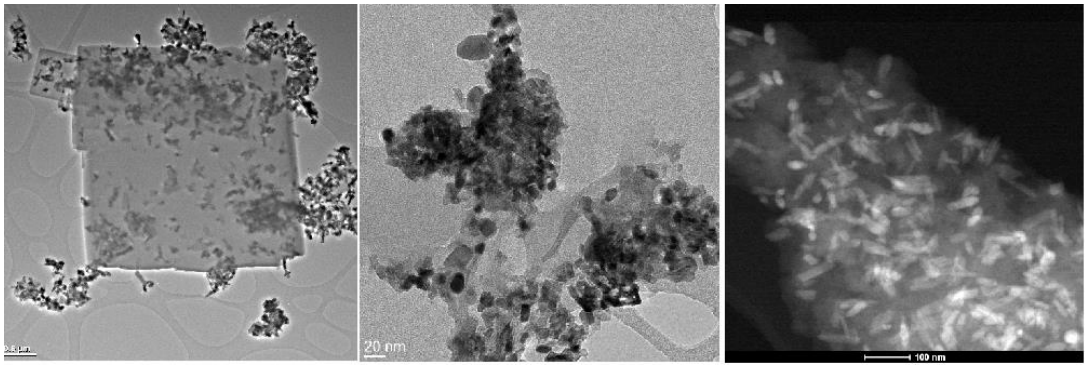


Figure 2- TEM images of hybrid photocatalysts development by reactive seeding. A) Cu-BTC from CuO, B) Ni-BTC from NiO, C) Fe-BTC from Fe_2O_3

Acknowledgment

Financial support from the Spanish Agencia Estatal de Investigación (grant PID2019-106687RJ-I00/AEI/ 10.13039/501100011033) and the Gobierno de Navarra (grant PC091-092 FOREST2+) is gratefully acknowledged. The INAMAT[2] and the Universidad Pública de Navarra are also thanked for the "Inicio a la investigación" grant awarded to Amaya Echaniz.

P-134

Γ-VALEROLACTONE SYNTHESIS WITH BIFUNCTIONAL CATALYSTS SUPPORTED ON ION EXCHANGE RESINS

Tema: T6. Catalizadores multi-funcionales.

C. García, E. Canadell, R. Soto, J.H. Badia, E. Ramírez, R. Bringué
Chemical Engineering and Analytical Chemistry Department, Universitat de Barcelona. c. Martí i Franquès, 1-11, planta 6, Barcelona, 08028 ***ecanadell15@gmail.com***

Nowadays, society has accelerated the search for alternative fuels due to the great dependence on fossil fuels, which is causing environmental concerns due to greenhouse gases emissions that are related to the climate change. Among many fossil fuel potential substitutes, γ-valerolactone (GVL) has drawn certain attention since it is a value-added chemical that can be obtained from renewable feedstock, that is from levulinic acid (LA), which has been designated as a promising platform molecule originated from non-edible biomass. There are two main pathways to produce GVL, namely LA hydrogenation to produce γ-hydroxyvaleric acid, which is an unstable intermediate that spontaneously undergoes lactonization to yield GVL, and LA dehydration to form angelica lactone, followed by hydrogenation to produce GVL. As it can be seen, the reaction mechanism to obtain GVL involves two catalytically-driven steps regardless of the preferred pathway. In the framework of process intensification, a one-pot synthesis is proposed to obtain GVL catalyzed by a bifunctional solid catalyst.

Thus, the present work is focused on the preparation of bifunctional catalysts using commercial acid ion-exchange resins (IER) as the supporting materials and doping them with noble (e.g., Pd, Ru) or non-noble (e.g., Cu, Fe, Co) metals, which can lead to obtaining structures with both acid and metal sites. As IERs, DOWEX™50Wx2-100 (Dow2, Dupont) and AMBERLYST™15 (A15, Dupont) have been selected at the present stage because they present a similar degree of functionalization (i.e., about 4.8 meq H^+/g_{cat}) but strong morphological differences, since Dow2 is a microporous resin and A15 is a macroreticular one. The catalytic activity of prepared catalysts in the synthesis of GVL has been assessed and compared to that of a commercially available bifunctional IER (that is, AMBERLYST™CH28, Dupont) containing Pd.

The catalysts preparation procedure is based on the wet impregnation procedure of a metal salt precursor on the resin. In particular, a designated amount of the pre-dried IER, together with the required amount of the metal salt were introduced into a 500 mL-flask containing 250 mL of distilled water. Amounts were calculated to ensure a nominal molar ratio of 1:33 (metal:H^+). The resulting solution is then stirred for 4 days at room temperature and, afterwards, subsequently washed with distilled water, methanol and diethyl ether. To further reduce the moisture of the doped IER, it is dried in an atmospheric oven at 110 ºC for 2.5 h and, finally, in a vacuum oven at 0.001 MPa and 100 ºC for at least 12 h, until the experiment started.

Activity tests of the catalysts were conducted in a semi-batch 100 mL-reactor at constant temperature (120 ºC) and pressure (5 bar of continuously feed H_2), with an aqueous solution of LA (50 wt.%) as the substrate. Table 1 lists some preliminary results.

Table 1- Activity tests preliminary results
Preliminary results for the activity tests in terms of turnover number (TON) and selectivity towards GVL.

Catalyst	Catalyst load [wt.%]	S_{LA}^{GVL} [a] [%]	*TON* [mol LA / mol M[b]]
AMBERLYST™CH28 (0.316 wt.% Pd)[c]	6.0	100	58
AMBERLYST™15 (1 wt.% Cu)[d]	1.4	54	141
DOWEX 50Wx2 (1 wt.% Cu)[d]	1.3	47	228
DOWEX™ 50Wx2 (1 wt.% Pd)[d]	1.3	100	73

[a] Selectivity at the end of the experimental runs, that is after 6 h of reaction. [b] 'M' refers, generically, to metal.
[c] Determined by ICP-MS analysis at Scientific and Technological Centers (CCiTUB). [d] Nominal value.

From Table 1 it follows that prepared catalysts are able to catalyze the GVL synthesis reaction in a greater extent than the tested commercial alternative, since greater *TON* values are achieved. Upon comparison between catalysts containing different metals, it can be seen that Pd presents 100 % selectivity towards GVL, whereas selectivity around 50 % is obtained with Cu. Regarding the possible

influence of the IER structure on the observed catalytic activity, results show that the microporous IER (Dow2) was more active than the macroreticular resin (A15).

Acknowledgements
E. Canadell thanks SECAT for the “Introducción a la catálisis, 2021” scholarship that has been granted to him.

P-135

CATALIZADORES BASADOS EN NANOCLUSTERS DE ORO PARA LA SEMIHIDROGENACIÓN DE ALQUINOS

Tema: T6. Catalizadores multi-funcionales.

I. López-Hernández[1], J. Mengual[1] V. Truttmann[2], N. Barrabés[2], G. Rupprechter[2], F. Rey[1], A. E. Palomares[1*]
1 Instituto de Tecnología Química (Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas) Valencia, España
2 Institute of Materials Chemistry, TU Wien, Viena, Austria
**apalomar@iqn.upv.es*

La hidrogenación selectiva de alquinos a alquenos ha sido investigada en las últimas décadas debido a su interés en la industria de los polímeros. Una de las reacciones test más empleadas en la literatura es la semihidrogenación de fenilacetileno para obtener estireno. Algunos de los catalizadores más estudiados en esta reacción son los basados en los metales Pd, Ir, Ru, Fe y Ni, aunque estos presentan problemas de selectividad al producto deseado. Una alternativa viable es la que emplea catalizadores basados en Au, cuya capacidad reductora es menor, favoreciendo así la selectividad a productos intermedios. Además, con estos catalizadores se ha observado que la adición al medio de reacción de una molécula básica que contenga nitrógeno favorece la activación del H_2, debido a la formación de pares Lewis frustrados. En este trabajo se ha estudiado la actividad de catalizadores basados en nanoclusters de oro soportados sobre distintos materiales (MgO, Al_2O_3, hidrotalcita Mg/Al) en la reacción de semihidrogenación de fenilacetileno a estireno, en presencia de piridina. La diversidad de los soportes ha permitido estudiar la influencia de las propiedades ácido/base de los mismos. Además, se ha investigado la influencia en la actividad catalítica del número de átomos de oro que conforman los nanoclusters así como diferentes pretratamientos efectuados sobre el catalizador fresco.

Los resultados han mostrado que todos los pretratamientos llevados a cabo sobre la muestra fresca aumentan su actividad catalítica. Sin embargo, la selectividad a estireno se mejora cuando se emplea una atmósfera reductora en lugar de una oxidante. Esto podría explicarse debido a que, tal y cómo se ha descrito en la literatura, el pretratamiento con H_2 daría lugar a partículas de oro de menor tamaño, lo cual sería beneficioso en la reacción catalítica. Por otra parte, se han observado, para las condiciones de operación empleadas, diferencias significativas en la selectividad hacia estireno en función del soporte empleado, obteniéndose mejores resultados con los materiales preparados sobre soportes básicos (MgO, hidrotalcita) en comparación con el de naturaleza ácida (alúmina). Estos resultados indicarían que existe una fuerte influencia de las propiedades ácido/base de los soportes en la selectividad, la cual está relacionada con la adsorción de los reactivos. De esta manera, cuando se tiene un soporte ácido, la piridina se encuentra altamente estabilizada, dando lugar a una sobreactivación del H_2 que propiciaría un aumento de la capacidad hidrogenante, con la consiguiente disminución de selectividad hacia estireno. Sin embargo, cuando se tiene un material de naturaleza básica, la piridina se encuentra menos estabilizada, dando lugar a una activación óptima del H_2 y obteniendo una mayor selectividad hacia estireno. Estos resultados pueden correlacionarse con los obtenidos mediante la caracterización por espectroscopía de IR con piridina como molécula sonda, en donde se observa que la interacción de la piridina con los centros ácidos de los soportes es mucho más fuerte, incluso a altas temperaturas, en el catalizador de alúmina, a diferencia de los catalizadores de MgO e hidrotalcita, en donde esta interacción es mucho más débil. Por último, se ha investigado la influencia del número de átomos de oro de los nanoclusters en la actividad catalítica. Para ello, se han preparado difenrentes catalizadores, soportados sobre MgO, con nanoclusters de 25 átomos de oro (Au_{25}) y de 11 átomos de oro (Au_{11}). Los resultados han mostrado que la actividad de ambos catalizadores es muy similar, mientras que la selectividad hacia estireno del catalizador Au_{25} es considerablemente mayor que la del catalizador Au_{11}. Para justificar este comportamiento, los catalizadores fueron caracterizados por espectroscopía UV-Vis, obteniéndose que en el catalizador Au_{11} aparece una banda a 526 nm que se corresponde con la formación de nanopartículas de oro. Esto indicaría que los nanoclusters Au_{25} son más estables que los nanoclusters Au_{11}, los cuales sinterizan sobre el soporte dando lugar a partículas de mayo tamaño y, por tanto, a una menor selectividad a estireno.

Se puede concluir que los catalizadores basados en nanoclusters de Au son activos en la semihidrogenación de fenilacetileno a estireno, observándose una influencia en la selectividad tanto de las condiciones del pretratamiento, de las propiedades ácido/base de los soportes y del tamaño de los nanoclusters. Los mejores resultados se han obtenido con los nanoclusters Au_{25} soportados sobre materiales básicos (MgO, HT) tras ser pretratados en atmósfera reductora.

Agradecimientos
Los autores agradecen al Ministerio de Economía y Competitividad por la financiación a través de los proyectos RTI2018-101784-B-I00 y RTI2018-101033-B-I00 (MINECO/FEDER) y SEV-2016-0683. I. López-Hernández agradece a la Generalitat Valenciana y al Fondo Social Europeo por el contrato predoctoral ACIF2017. Asimismo, los autores agradecen la financiación del Austrian Science Fund (FWF) a través de Single Atom Catalysis (I 4434-N) y de Elise Richter (V831-N).

P-136

PRODUCCIÓN DE METANO PURO A PARTIR DE H_2/CO_2 MEDIANTE UN PROCESO DE METANACIÓN ASISTIDA CON ADSORCIÓN DE H_2O

Tema: T7. Catálisis y energía.

L. Gómez[1], I. Martínez[1], M.V. Navarro[1], T. García[1], R. Murillo[1]
[1]Grupo de investigaciones medioambientales, Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), Miguel Luesma Castán, 4, 50018 Zaragoza
lgomez@icb.csic.es

Uno de los principales inconvenientes del uso de combustibles fósiles para la obtención de energía es la emisión de CO_2 a la atmósfera. Para combatir los efectos negativos de dichas emisiones, se están desarrollando nuevas tecnologías de producción de biocombustibles a partir de residuos o biomasa que ayudarían a descarbonizar el sistema energético actual. La producción de CH_4 presenta grandes ventajas en lo que respecta a su uso y almacenamiento ya que puede sustituir directamente al gas natural, mientras que puede ser almacenado sin ninguna restricción en la red de transporte de gas. Una alternativa poco explorada para aumentar la eficiencia del proceso de metanación convencional ($CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$) es el proceso de metanación asistida o mejorada (SEM), en el que se propone llevar a cabo la metanación en presencia de un material adsorbente que retira el H_2O generada en la reacción desplazando el equilibrio hacia la formación de CH_4. De esta forma, se conseguirían mayores conversiones a CH_4 operando en condiciones menos exigentes de presión y temperatura. El objetivo de este trabajo fue demostrar el potencial del proceso SEM para una mezcla H_2/CO_2 utilizando un catalizador comercial de Rodio y una zeolita 5A como adsorbente de H_2O**.**

Este estudio se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo a escala laboratorio, acoplado a un espectrómetro de masas para seguir la evolución del gas producto. La tabla 1 resume los principales resultados obtenidos en los experimentos de metanación convencional y SEM llevados a cabo. Teniendo en cuenta la actividad del catalizador y la capacidad de adsorción de la zeolita 5A, las condiciones óptimas para llevar a cabo el proceso SEM con estos materiales fueron 275 ºC y 0.58 $kg_{CO2}/h{\cdot}kg_{cat}$. En estas condiciones, se consiguió incrementar la conversión de CO_2 desde un 78.7 % hasta un 100 %, aumentando así el contenido de CH_4 en el producto obtenido desde un 21.9 vol% hasta CH_4 puro (ver Figura 1). Una vez la zeolita se saturó de H_2O, la pureza de CH_4 empezó a disminuir y aparecieron H_2 y CO_2 en el gas producto (*breakthrough*), evolucionando así la composición hasta alcanzar la del proceso convencional de metanación (*post-breakthrough*) (ver Figura 1).

Tabla 1- Resultados obtenidos en los experimentos de metanación convencional y SEM. Alimentación H_2/CO_2 en proporción 4:1, Ratio Rh/Z5A 1:5 (en peso)

	Rh	Rh/Z5A	Rh/Z5A	Rh/Z5A
T [ºC]	275	275	275	250
$kg_{co2}/h{\cdot}kg_{cat}$	0.58	0.58	1.1	0.58
X_{CO2} [%]	78.7	100	98	92
CH_4 [vol%]	22.9	100	93	80
S_{CH4} [%]	100	100	100	100

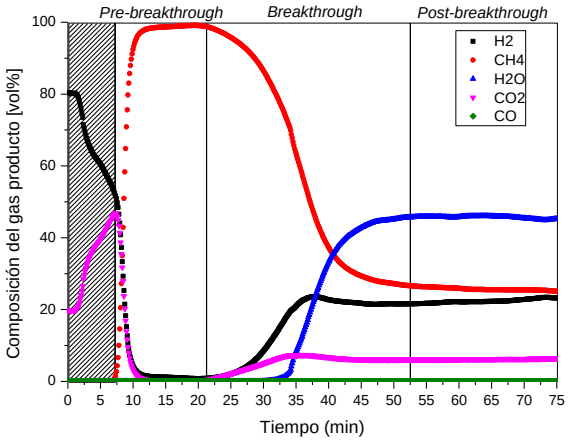


Figura 1-Composición del gas producto en el proceso SEM Alimentación H_2/CO en proporción 4:1. Temperatura 275 ºC y 0.58 $kg_{co2}/h{\cdot}kg_{cat}$

Con este trabajo se demuestra el potencial del proceso SEM utilizando un catalizador y una zeolita comerciales para obtener una corriente pura de CH_4. En base a este estudio, se abre una nueva ventana operacional con diferentes combinaciones de materiales funcionales (catalizador/adsorbente) y distintas condiciones de operación para optimizar las prestaciones de este proceso.

Agradecimientos
Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación, la Agencia de Investigación del Estado y los Fondos FEDER a través del proyecto WASYNG (No. RTI2018-095575-BI00, MCI/AEI/FEDER, UE) y por la Diputación General de Aragón (DGA) a través del proyecto INV01B2 de los proyectos I+D centrados en las líneas RIS3. Laura Gómez agradece a la DGA por la beca predoctoral recibida. Isabel Martínez agradece también al Ministerio de Ciencia e Innovación su contrato Ramón y Cajal (RYC2019-026929-I).

P-137

SORPTION ENHANCED DME SYNTHESIS FROM BIOMASS-DERIVED SYNGAS

Tema: T7. Catálisis y energía.

D. Liuzzi[1], C. Peinado[1], M. A. Peña[1], J. van Kampen[2], J. Boon[2], S. Rojas[1].
[1]Sustainable Energy and Chemistry Group, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC. C/Marie Curie 2. 28049, Madrid, Spain. [2]Sustainable Technologies for Industrial Processes, TNO Energy Transition. P.O. Box 15, 1755 ZG Petten, the Netherlands.
dalia.liuzzi@csic.es

The direct synthesis of dimethyl ether (DME) from biomass-derived syngas is a topic of great interest in the field of clean fuels. DME is a versatile energy vector with the potential of being used in various applications such as substitute or blending for diesel fuel in combustion engines or as LPG substitute. Typically, DME synthesis is carried out in two stages: in a first stage the synthesis gas is transformed into methanol ($CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH$ and $CO_2 + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OH + H_2O$) on metal catalysts $Cu/ZnO/Al_2O_3$ (CZA), and in a second stage, the methanol is dehydrated to produce DME ($2CH_3OH \leftrightarrow CH_3OCH_3 + H_2O$), on acid catalysts, such as zeolites, γ-Al_2O_3 or heteropolyacids. The water gas shift reaction ($CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$) also intervenes in the overall process. The direct production of DME from biomass syngas using bifunctional catalysts or physical mixtures of both types of catalysts in a single reactor has recently been proposed as a simpler alternative. However, the optimal operating conditions for each of the two processes differ enough that the direct process conditions are not optimal. The activity of the catalysts can be negatively affected by two additional factors, i) the high CO_2/CO-ratio in the syngas from biomass gasification and ii) the production of H_2O that negatively affects the production of DME, both due to thermodynamic and kinetic effects (deactivation of the catalyst).

In this work we explore the use of physical mixtures of CZA–γ-Al_2O_3 as the catalyst bed for the direct synthesis of DME from biomass derived syngas (CO_2/CO=1.9, M=2). We use Zr and Ga-doped CZA catalysts with the aim to favour the reverse water gas shift reaction and to adjust the CO_2/CO-ratio in the reactor. This strategy, however, results in a higher production of water, which has a detrimental effect for CZA and γ-Al_2O_3. In order to mitigate this issue while also improving DME production, we have used a type of water absorbent zeolite (zeolite 3A) in the catalytic bed. This approach, referred to as SEDMES (*Sorption Enhanced DME Synthesis from Syngas*), resulted in an increase in DME production from 8.7% to 70%, compared to the *standard* process without water adsorption, DDMES (*Direct DME Synthesis*), exceeding even the equilibrium conversion of the reactions involved.

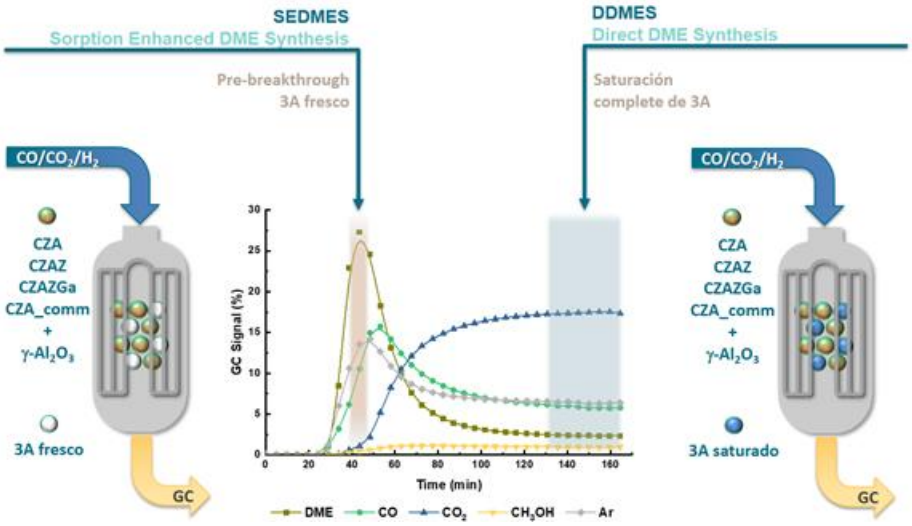


Fig. 1. Transient response for the CZA catalyst, identifying two regions considered for reporting the performances: (right) the final steady-state conversion level, after complete saturation of the zeolite adsorbent, taken as the DDMES experiment; (left) the pre-breakthrough part of the experiment corresponds to the SEDMES.

Acknowledgement
This work has been developed in the framework of European H2020 project FLEDGED that has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation Programme under Grant Agreement No. 727600.

P-138

OPTIMIZACIÓN DE LECHOS CATALÍTICOS CZA-HSIW PARA LA SÍNTESIS DIRECTA DE DIMETILÉTER

Tema: T7. Catálisis y energía.

C. Peinado[1], D. Liuzzi[1], S. Rojas[1]
1 Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, C/ Marie Curie, 2, 28049, Madrid.
cristina.peinado@csic.es

Introducción

El uso de heteropoliácidos (HPAs) para la síntesis de dimetiléter (DME) presenta grandes ventajas frente a catalizadores tradicionales para deshidratación de metanol como la γ-Al_2O_3 o la HZSM5. Entre estas ventajas se encuentran su excelente actividad a temperaturas por debajo de los 200 ºC y su selectividad total hacia DME en estas condiciones. Su aplicación en el proceso directo de síntesis de DME (syngas→DME) a partir de gas de síntesis proveniente de la biomasa no está documentada hasta la fecha. En este trabajo se presentan los resultados de actividad obtenidos para distintos lechos catalíticos formados por un catalizador comercial CZA para la síntesis de metanol y un catalizador de ácido tungstosilícico soportado en TiO_2 (HSiW/TiO_2) para la síntesis directa de DME. Se ha estudiado tanto la composición del lecho catalítico como el modo de preparación del mismo, considerando distintos grados de mezcla de ambas funciones, y se han comparado con lechos similares con γ-Al_2O_3 como función ácida. El gas de síntesis de partida tiene una relación CO_2/CO de 1,9, representativa del gas de síntesis proveniente de la biomasa, con un módulo M ((H_2-CO_2)/(CO+CO_2)) igual a 2.

Resultados y discusión

En los resultados mostrados en la figura 1 se puede observar que, aunque un alto grado de mezcla (AGM), con el lecho formado por granos que contienen ambas funciones catalíticas, favorece la conversión de gas de síntesis, especialmente la conversión de CO, el lecho catalítico con bajo grado de mezcla (BGM), que consiste en una mezcla de granos de CZA y granos de HPA, proporciona una selectividad mayor hacia DME, produciendo menos subproductos. Además, mientras que los resultados con lechos de BGM son altamente reproducibles, los experimentos con el lecho de AGM no lo son. Por otro lado, los resultados incluidos en la figura 2 demuestran que el lecho con HPA como función ácida produce casi el doble de DME que el lecho con γ-Al_2O_3 a 280 ºC. También se ha observado que, a 240 ºC, la selectividad hacia DME con el lecho con γ-Al_2O_3 es del 5 %, siendo del 78 % usando HSiW/TiO_2, es decir, alrededor de 15 veces superior.

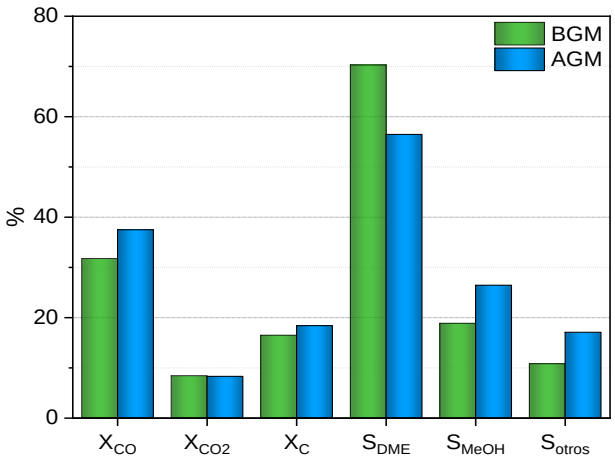


Figura 10. Conversión y selectividad obtenidas con lechos CZA+HSiW/TiO_2 con diferente grado de mezcla. 280 ºC, 50 bar y 7500 h^{-1}.

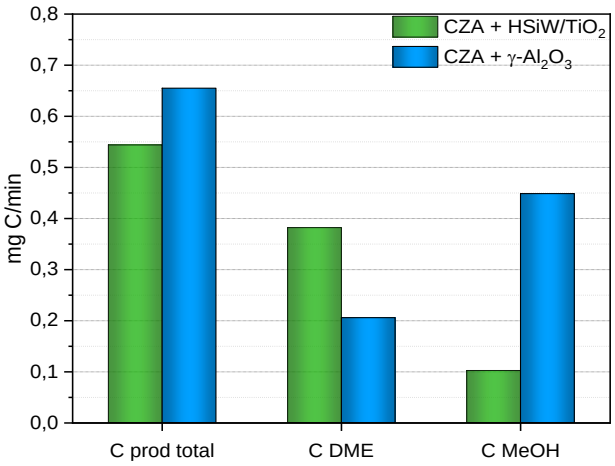


Figura 11. Producción de carbono en productos totales, DME y metanol obtenidos con lechos con diferentes funciones ácidas. 280 ºC, 50 bar y 7500 h^{-1}.

El incremento de la producción de DME al utilizar $HSiW/TiO_2$ en lugar de la tradicional γ-Al_2O_3 es evidente, y la construcción de un lecho CZA-HPA que ofrezca resultados fiables es una gran aportación en la desarrollo de la síntesis directa de DME.

Agradecimientos
Este trabajo se ha realizado como parte del proyecto FLEDGED, financiado por el Programa Marco de Investigación e Innovación de la Unión Europea H2020.

P-139

CATALIZADORES BASADOS EN MATERIALES CARBONOSOS, NITRURO DE CARBONO Y METALES DE TRANSICIÓN PARA SU USO COMO ELECTROCATALIZADORES EN LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE DIOXÍGENO

Tema: T7. Catálisis y energía.

G. Alemany-Molina[1],
J. Quílez-Bermejo[1], M. Navlani-García[1], E. Morallón[2], D. Cazorla-Amorós[1]
1 Departamento de Química Inorgánica e Instituto de Materiales, Universidad de Alicante, Sección 99, Alicante, E-03080, España.
2 Departamento de Química Física e Instituto de Materiales, Universidad de Alicante, Sección 99, Alicante, E-03080, España.
gam29@gcloud.ua.es

La sustitución del platino como electrocatalizador de la reacción de reducción de oxígeno (ORR) es fundamental para la implementación de las pilas de combustible de intercambio protónico debido a la escasez y elevado precio de este metal. Los catalizadores basados en átomos aislados (SACs) se han propuesto como catalizadores alternativos para la ORR y para otras muchas reacciones de interés industrial en termocatálisis y electrocatálisis. El interés en este tipo de materiales se debe a la eficiencia óptima en el uso de metales, la posibilidad de utilizar metales no preciosos y la capacidad de dirigir las propiedades catalíticas en función del material hospedador. Como material hospedador se ha utilizado nitruro de carbono (C_3N_4) soportado sobre un material carbonoso (KUA) con una porosidad muy desarrollada (área BET>3000m^2/g). La síntesis de los materiales se llevó a cabo mediante la introducción en la porosidad del material por evaporación a sequedad de dicianodiamida como precursor de C_3N_4 y $Fe(NO_3)_3$ o $Cu(NO_3)_2$ como precursores metálicos. Posteriormente, se realizó un tratamiento térmico en atmósfera inerte y las muestras se nombran M@C3N4/KUA_XX, donde M es el metal presente y XX el porcentaje en peso de dicianodiamida.

La caracterización de los materiales reveló que la síntesis de C_3N_4 sobre KUA da lugar a diferentes estructuras en función del metal presente en la síntesis. Se demostró la presencia de C_3N_4 mediante experimentos de XPS, mostrando una mayor contribución de grupos nitrogenados aromáticos (-C=N-C-) frente a grupos terminales -NH_2 (Tabla 1) en el caso de las muestras con Cu. Esto implica que los dominios de C_3N_4 en las muestras con Cu presentan un mayor grado de condensación que las muestras sintetizadas en presencia de Fe. En las imágenes de TEM (Figura 1) puede apreciarse la diferente morfología de los dominios de C_3N_4. Debido al papel catalítico del Fe durante la síntesis, coordinando a las moléculas de dicianodiamida, en las muestras Fe@C3N4/KUA se forman estructuras laminares de un tamaño inferior a unos 10 nm mientras que, en el caso del Cu, se forman finas láminas de C_3N_4, que apenas se aprecian con TEM, siendo estas más similares a las sintetizadas en ausencia de metal. Los resultados de XRD y TEM sugieren que el metal puede encontrarse mayoritariamente como átomos aislados.

Tabla 1
Relación grupos -C=N-C- / -NH_2 obtenida por XPS, densidad de corriente (j) y número de electrones (n_{KL}) de las muestras.

Muestra	-C=N-C- / -NH_2	j (mA/cm^2) E=0,65V	n_{KL}
Cu@C3N4/KUA_15	1,3	-4,15	3,6
Cu@C3N4/KUA_30	1,2	-3,39	3,8
Cu@C3N4/KUA_50	2,0	-1,63	3,3
Fe@C3N4/KUA_15	1,2	-3,73	2,6
Fe@C3N4/KUA_30	1,1	-3,55	3,2
Fe@C3N4/KUA_50	1,5	-2,00	3,2

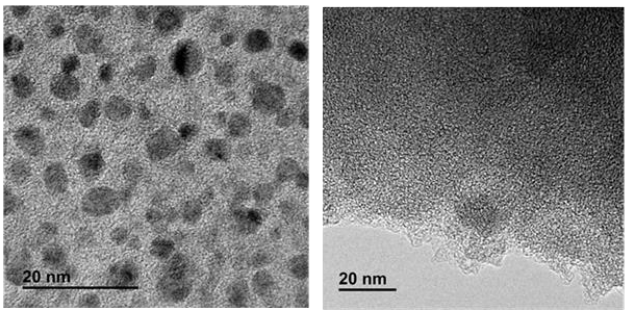


Figura 1
Imágenes de TEM de a) Fe@C3N4/KUA_50 y b) Cu@C3N4/KUA_50

Los ensayos catalíticos revelaron que las muestras con mayor actividad son M@C3N4/KUA_15. Esto se atribuye a la presencia de sitios activos CN_x-M y gran disponibilidad de microporos, los cuales juegan un papel activo en la ORR. Por otra parte, la selectividad de la reacción hacia la formación de agua es superior en las muestras con Cu. Los cálculos DFT aportan una posible explicación a estos resultados ya que para el sistema C_3N_4-Cu se calculó una energía de activación para la formación de H_2O_2 (1,9 eV) mayor que para el sistema C3N4-Fe (1,5 eV).

Agradecimientos
Trabajo financiado por el MICINN, FEDER (RTI2018-095291-BI00). GAM agradece a la Beca de Iniciación a la Investigación por parte del Vicerrectorado de Investigación y Transferencia de Conocimiento de la Universidad de Alicante.

P-140

OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE FOTO-REFORMADO DE CELULOSA EMPLEANDO CATALIZADORES TIO_2-CU

Tema: T7. Catálisis y energía.

S. Belda-Marco*, M.A. Lillo-Ródenas, M.C. Román-Martínez
Grupo MCMA, Departamento de Química Inorgánica e Instituto Universitario de Materiales de Alicante (IUMA). Facultad de Ciencias. Universidad de Alicante, Alicante, E-03080, España.
** E-mail: sergio.belda@ua.es*

Hoy en día es patente la necesidad de modificar el modelo energético actual, ya que este conlleva importantes efectos medioambientales negativos, entre los que se encuentra el calentamiento global, debido principalmente al exceso de CO_2 en la atmósfera. Para reducir las emisiones de CO_2 es necesario reemplazar los combustibles fósiles por otros menos contaminantes, entre los que destaca el H_2 verde, es decir, hidrógeno cuya generación depende de fuentes renovables de energía.

Así, este estudio se centra en la reacción de foto-reformado de celulosa (componente mayoritario de la biomasa lignocelulósica) en medio acuoso con el objetivo de obtener hidrógeno verde. Para ello, se han preparado catalizadores TiO_2-Cu mediante distintos métodos de síntesis que permitan tener el cobre en diferentes estados de oxidación, Cu (0), Cu (I) y Cu (II) y, de este modo, tratar de determinar cuál es la especie más activa. Interesa determinar la capacidad de cada catalizador para aumentar la producción de hidrógeno, obtener una elevada relación H_2/CO_2 y obtener productos de valor añadido en la disolución.

Los catalizadores se han preparado empleando la titania comercial P25 y, de acuerdo con los siguientes procedimientos: i) impregnación con disolución acuosa de nitrato de cobre en exceso de volumen (muestra P25-Cu-i), ii) calcinación en mufla a 500 °C de la muestra impregnada (muestra P25-Cu-ic), iii) reducción en flujo de hidrógeno a 500 °C de la muestra impregnada (muestra P25-Cu-ih), y iv) calcinación y reducción con hidrógeno (a 500 °C ambos tratamientos) de la muestra impregnada (muestra P25-Cu-ich). Los catalizadores se han caracterizado mediante espectroscopia atómica ICP-OES, difracción de rayos X, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X y microscopia electrónica de transmisión. Los tests de actividad catalítica se han llevado a cabo en un reactor de vidrio Heraeus UV-RS-2 con lámpara de mercurio de 150 W y 365 nm, cuya salida de gases está conectada a un espectrómetro de masas (Omnistar GSD 301 O1, Balzers). Cada experimento se realiza durante 5 h empleando 1 g de celulosa, 20 mg de fotocatalizador y 500 mL de agua destilada. Una vez finalizado el experimento, la disolución se recoge y se analiza para determinar el carbono orgánico total.

Los catalizadores P25-Cu preparados son significativamente más activos que la titania P25 para la reacción de foto-reformado de celulosa a temperatura ambiente, y permiten generar una cantidad de hidrógeno similar o mayor que la reportada por otros trabajos publicados empleando catalizadores basados en metales sobre titania P25. También dan a lugar a una mayor cantidad de compuestos hidrocarbonados en la disolución. Los resultados obtenidos parecen indicar que una mezcla de especies Cu (I) y Cu (II) actúa de forma sinérgica con la titania, favoreciendo la evolución de H_2. Por otro lado, se puede concluir que los catalizadores en los que las partículas de especies de cobre son más pequeñas también son más activos para la producción de H_2. Los mejores resultados se obtienen con la muestra P25-Cu-i, preparada de forma sencilla con un procedimiento de bajo coste.

Agradecimientos
Los autores agradecen la financiación económica a los proyectos PROMETEO/2018/076 (GV/Feder), RTI2018-095291-B-I00 y VIGROB-136 (Universidad de Alicante).

SECAT 2021
Nuevos Retos de la Catálisis en Química, Medio ambiente y Energía
VALENCIA
18-20 OCTUBRE 2021

P-141

ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN PEROVSKITA-MATERIAL CARBONOSO Y SU ACTIVIDAD FRENTE A ORR/OER EN FUNCIÓN DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN.

Tema: T7. Catálisis y energía.

M. García-Rodríguez[1], D. Cazorla-Amorós[2], E. Morallón[1]
[1] *Depto. Química Física e Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante, Ap. 99, E-03080, Alicante, España.*
[2] *Depto. Química Inorgánica e Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante, Ap. 99, E-03080, Alicante, España.*
mario.garcia.mgr20@gmail.com

En 2015, los países líderes mundiales adoptaron un conjunto de objetivos globales para erradicar la pobreza, proteger el planeta y asegurar la prosperidad de las próximas generaciones desarrollando los "Objetivos de Desarrollo Sostenible" (ODS). El séptimo objetivo versa sobre una energía asequible y no contaminante. Para alcanzarlo, se han de desarrollar sistemas de generación y almacenamiento de energía renovable que permitan sustituir a los combustibles fósiles. Hoy en día, uno de los sistemas más prometedores para el almacenamiento de energía es la batería metal-aire secundaria, que transforma energía química en electricidad a partir de un metal y de reacciones en las que interviene el oxígeno (reacción de reducción de oxígeno (ORR) y de desprendimiento de dioxígeno (OER)). Como electrocatalizadores para estas reacciones han surgido los materiales compuestos Perovskita-Material Carbonoso, presentando un comportamiento prometedor como catalizador bifuncional, aunque sigue siendo necesario un mayor estudio para conseguir una aplicación a gran escala. Una manera de potenciar la actividad de estos materiales es comprender la interacción que existe entre la Perovskita y el Material Carbonoso. Para ello, en este trabajo se estudiará la actividad electrocatalítica frente a ORR/OER de los materiales compuestos Perovskita-Material Carbonoso, obtenidos mediante diferentes **métodos de síntesis**: molino de bolas (en atmósfera de Ar y O_2), mezcla con mortero y mezcla a mano mediante agitación. Los materiales se caracterizarán mediante técnicas fisicoquímicas y morfológicas.

Los principales resultados de la caracterización fisicoquímica muestran un menor tamaño de cristalita en las muestras preparadas con el molino de bolas. Además, mediante XPS se detectó un aumento del estado de oxidación del catión B de la perovskita en la muestra del molino de bolas en atmósfera de Ar. Del mismo modo, también se localizó la presencia de especies M-O-C entre la Perovskita y el Material Carbonoso en todas las muestras, exceptuado la muestra de mezcla a mano, siendo predominante en el tratamiento con molino de bolas en atmósfera de O_2. Seguidamente, se profundizó en el análisis de esta interacción mediante desorción a temperatura programada (DTP), con el fin de conocer en qué muestra existe una mayor interacción entre ambas fases. Los resultados concluyen que existe una mayor interacción en la muestra preparada con el molino de bolas en atmósfera de O_2.

En lo referente a la caracterización electroquímica, mediante voltametría cíclica, se obtuvo que las muestras mostraban valores de capacidad similares, siendo ligeramente superiores las de las muestras preparadas con el molino de bolas, en concreto en la atmósfera de Ar. A continuación, mediante la evaluación de la actividad frente a ORR/OER con el electrodo rotatorio de disco-anillo (**Fig. 1**), se obtuvieron diferentes perfiles voltamétricos, quedando demostrado que el método de preparación del material compuesto Perovskita-Material Carbonoso tiene una influencia en la actividad electrocatalítica. La muestra que exhibe una mejor respuesta electrocatalítica para ambas reacciones es la preparada con el molino de bolas en atmósfera de Ar, presentando además un camino de reacción muy próximo a 4 electrones para la ORR. En conclusión, este estudio muestra que se pueden preparar fácilmente electrocatalizadores bifuncionales basados en perovskitas y material carbonoso, lo que puede ser de interés para su aplicación a mayor escala.

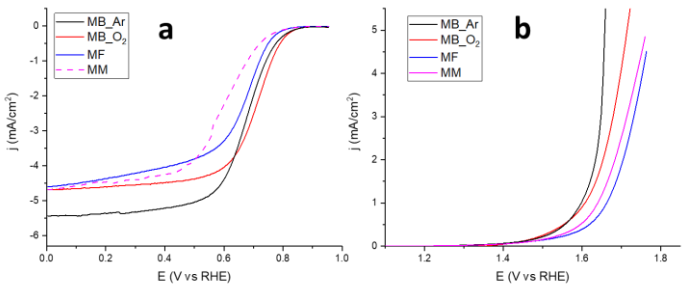


Figura 1. LSV de las muestras frente a la a) ORR y b) OER.

Agradecimientos
Los autores agradecen al MICINN la financiación recibida (proyectos PID2019-105923RB-100 y RTI2018-095291-BI00) y al Vicerrectorado de Investigación de la Universidad de Alicante por la ayuda (AII-20-14).

P-142

METANACIÓN DE CO_2 SOBRE NI/AL_2O_3 MEJORADA POR ADSORCIÓN SELECTIVA DE H_2O (SESAR) CON ZEOLITAS LTA

Tema: T7. Catálisis y energía.

A. Sanz-Martínez, M. López-Blanco, I. Martínez-Visus, P. Durán, E. Francés, 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, 50018 Zaragoza (España)
sanza@unizar.es

Se ha estudiado experimentalmente la intensificación del proceso de metanación de CO_2 (reacción de *Sabatier*) mediante el uso de un reactor mejorado por adsorción. La hipótesis de partida es que la producción de CH_4 (producto de interés en este proceso), puede ser mejorada mediante la eliminación *in-situ* del agua formada como subproducto de dicha reacción, desplazando así el equilibrio químico (principio de *Le Châtelier*). A este modo de operar se le ha denominado *SESaR*: *S*orption *E*nhanced *Sa*batier *R*eaction.

Para ello, se realizaron experimentos de metanación, a escala de laboratorio, en un reactor atmosférico de lecho fijo (d. i. 1,3 cm) fabricado en cuarzo. Dicho lecho, se encuentra constituido por una mezcla mecánica de sólido adsorbente (2,7 g: zeolita LTA 5A) y catalizador (0,3 g: 10wt.%Ni/Al_2O_3 –preparado por 'impregnación a humedad incipiente'-). El caudal total alimentado es de 150 mL(STP)·min^{-1} (relación reactivos:inertes de 90:10 v.). Se ha empleado una relación H_2:CO_2 de referencia correspondiente a la estequiométrica (4:1) de la reacción de *Sabatier*. Cada experimento *SESaR* constó de una secuencia de varios ciclos de metanación (*MX-T*, siendo *'X'* el nº de ciclo y *'T'* la temperatura de operación) e intercalando ciclos de desorción (150 mL(STP)·min^{-1} de Ar) (*DX-T*, *ídem* codificación). Cada experimento se precedió siempre por una etapa de activación del catalizador de níquel (0,5 bar de H_2 a 500 ºC, durante 3 h). Se analiza el efecto de las variables de operación (número y duración de los ciclos, temperatura, etc…) en la mejora del proceso respecto al convencional.

Resultados

En la Figura 1 se representan, a modo de ejemplo, los resultados de conversión obtenidos para un experimento *SESaR* y el correspondiente de referencia, a una temperatura de metanación de 300 ºC. En el experimento etiquetado como *'Ref.'*, se mantiene el catalizador 10wt.%Ni/Al_2O_3 y se sustituye el sólido adsorbente propuesto en este trabajo (zeolita 5A) por Al_2O_3 (previamente validado su carácter inerte en las condiciones de operación).

Atendiendo a la curva *'SESaR'* en cada etapa de metanación, se observa cómo partiendo de situaciones de elevada conversión de H_2 ésta va disminuyendo a lo largo del tiempo hasta un tramo donde se estabiliza. Esta evolución se corresponde con el proceso de saturación del adsorbente (zeolita 5A) y la conversión del tramo estable coincide con la obtenida en condiciones de metanación convencional (curva *'Ref.'*).

Se comprueban los significativos aumentos de rendimiento obtenidos al incorporar zeolita 5A en el medio de reacción. En el ejemplo de la Figura 1, mientras que el experimento de referencia con Al_2O_3 arroja un valor estable de conversión de H_2 del 22,2%, en *SESaR* (con zeolita LTA 5A) se llegan a alcanzar valores máximos cercanos al 30% (escenario de zeolita 'fresca').

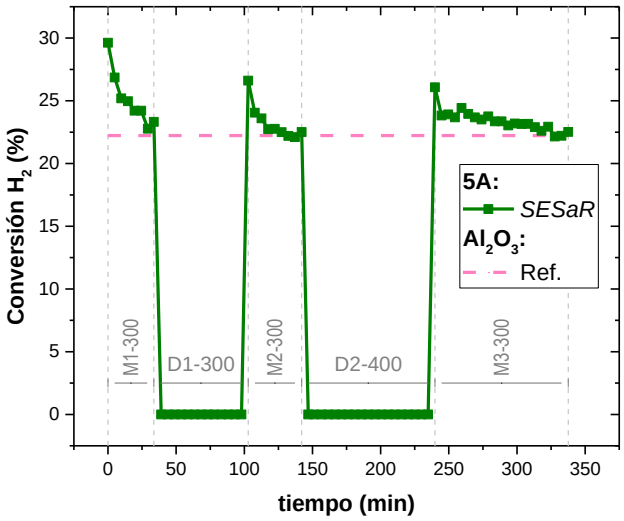


Figura 12. ***Validación experimental del proceso SESaR: evolución temporal (5A) vs. valor promedio (Al_2O_3) de la conversión de H_2 a 300 ºC.***

Agradecimientos
Agradecimiento al Ministerio de Ciencia e Innovación – MICINN (proyecto PID2019-104866RB-I00) y al Gobierno de Aragón (a través del Fondo Social Europeo – FEDER) por el soporte financiero de esta investigación.

SECAT 2021 Nuevos Retos de la Catálisis en Química, Medio ambiente y Energía
VALENCIA
18-20 OCTUBRE 2021

P-143

NANOESFERAS POROSAS DE SIO_2 DOPADAS CON ZR Y SU USO EN PROCESOS CATALÍTICOS ONE-POT PARA LA OBTENCIÓN DE PRODUCTOS DE ALTO VALOR AÑADIDO DESDE FURFURAL.

Tema: T7. Catálisis y energía.

R. Maderuelo-Solera*[,a], S. Richter[b], C.P. Jiménez-Gómez[a], C. García-Sancho[a], F.J. García-Mateos[c], J.M. Rosas-Martínez[c], R. Moreno-Tost[a], J.A. Cecilia[a], P. Maireles-Torres[a]

[a] *Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, 29010 Málaga, España.*
[b] *Institute for Organic Chemistry III/ Macromolecular Chemistry, Ulm University, Albert Einstein Allee 11, 89081 Ulm, Alemania.*
[c] *Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Campus de Teatinos, Universidad de Málaga, 29010 Málaga, España.*
* rocioms@uma.es

Hoy en día, la biomasa es una de las alternativas más sostenibles para la obtención de productos de alto valor añadido, muchos de los cuales se siguen produciendo mediante procesos contaminantes y poco respetuosos con el medio ambiente. En este sentido, la deshidratación de azúcares C5 permite obtener furfural (FUR), uno de los principales compuestos químicos derivados de la biomasa. La mayor parte de la producción actual de FUR se destina a la producción de alcohol furfurílico (FOL), pero este proceso tiene el inconveniente del uso de catalizadores basados en cromo, cuyos compuestos son conocidos por su alta nocividad. Es por ello que el desarrollo de catalizadores más respetuosos con el medio ambiente es tan importante.

En el presente trabajo, se ha estudiado la modificación de nanoesferas porosas de SiO_2 con diferente proporción de Zr para obtener catalizadores con relaciones molares Si/Zr entre 2.5 y 30. Estos materiales se han caracterizado mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión, microscopía electrónica de barrido, adsorción-desorción de N_2 a -196 ºC, espectroscopía de fotoelectrones de rayos X y desorción termoprogramada de piridina y 2-6-dimetilpiridina. La caracterización de estos catalizadores revela que la incorporación de una alta proporción de Zr favorece la formación de sitios ácidos de Lewis, implicados en los procesos de hidrogenación por transferencia catalítica, mientras que la baja acidez de Brönsted promueve la reacción de deshidratación, de tal manera que es posible obtener una amplia gama de productos a partir del FUR mediante reacciones consecutivas, como el alcohol furfurílico (FOL), isopropil furfuril éter (IpFE), levulinato de isopropilo (IpL) y γ-valerolactona (GVL) en un rango de temperatura de 110-170 ºC, después de 1-6 h de reacción.

Los ensayos catalíticos muestran que el aumento de la acidez mejora la conversión del FUR, obteniéndose tanto isopropil furfuril éter como levulinato de isopropilo en mayor proporción, a la menor temperatura de reacción (110ºC). Sin embargo, se obtiene un mayor rendimiento de FOL y GVL cuando la temperatura es de 170ºC. Cabe destacar que la proporción de productos no detectados aumenta cuando disminuye la relación molar Si/Zr en los catalizadores y se aumenta la temperatura, debido a la polimerización del propio FUR y FOL en presencia de sitios ácidos.

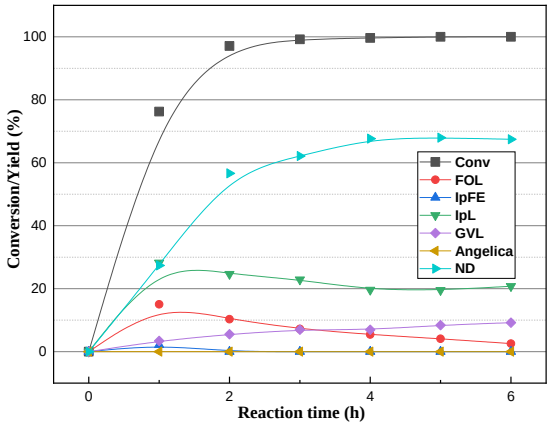


Figura 1. Cinética de la conversión de FUR y rendimientos de los productos obtenidos. Catalizador SZN Si/Zr 5 a 170ºC.

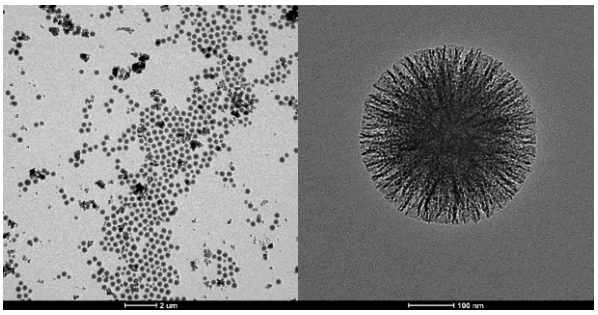


Figura 2. Imágenes de TEM de los catalizadores SZN 20 a escalas de 5 µm y 100 nm, respectivamente.

Agradecimientos Los autores agradecen el apoyo financiero del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (RTI2018-94918-B-C44), los fondos FEDER (Unión Europea) (UMA18-FEDERJA-171) y la Universidad de Málaga. C.P.J.G. y C.G.S. agradecen a la Junta de Andalucía y a los fondos FEDER, respectivamente, sus contratos postdoctorales.

P-144

CARBÓN ACTIVO COMO SOPORTE PARA LA SÍNTESIS DE FOTOCATALIZADORES APLICADOS A LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

Tema: T7. Catálisis y energía.

J. Martín-Gómez[1], J. Hidalgo-Carrillo[1], J. C. Escamilla-Mejía[1], F.J. López-Tenllado, A. Marinas[1], F.J. Urbano[1]

[1]*Departamento de Química Orgánica, Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica (IUNAN), Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, E-14071 Córdoba, España*

E-mail: **FJ.Urbano@uco.es**

El carbón activado es un grupo de nanomateriales carbonosos con alta área superficial y porosidad, así como una gran capacidad de adsorción que lo hacen muy útil como soporte para diferentes materiales. Asimismo, posee una estructura amorfa con microporos, mesoporos y macroporos, variando considerablemente la cantidad relativa de éstos según la materia prima de la que se parta para su obtención. Además, este tipo de nanomateriales carbonosos tienen la capacidad de actuar como fotosensibilizadores, haciendo posible que muchos semiconductores con los que se combinan presenten actividad fotocatalítica mejorada bajo irradiaciones de luz UV y visible, pudiendo retardar la recombinación de los pares electrón/hueco fotogenerados. Estas propiedades de los carbones activos son muy interesantes desde el punto de vista de la fotocatálisis, puesto que pueden actuar como buenos soportes en la síntesis de nuevos fotocatalizadores. Por ello, el objetivo de este trabajo es usar el carbón activado como soporte de catalizadores basados en TiO_2 y Cu/TiO_2, con el fin de mejorar sus propiedades fotocatalíticas puestas de manifiesto en estudios anteriores.

Para el desarrollo de este trabajo se sintetizaron 4 catalizadores diferentes. El primero consistía en óxido de titanio soportado sobre carbón activo, mediante una síntesis sol-gel (TiO_2-MCH). A su vez este sólido actuaba como base para la síntesis de otros dos, en los que se fotodepositaba un 5% de cobre usando metanol o glicerol como agente de sacrificio: Cu-TiO2-MCH (Met) y Cu-TiO2-MCH (Gly), respectivamente. En cuarto lugar, se sintetizó, también por fotodeposición, un cuarto catalizador basado en óxido de titanio y cobre, a modo de comparación ($Cu\text{-}TiO_2$). Además, se emplearon a modo de comparación, sendos catalizadores comerciales (P25 y Anatasa). Los sólidos fueron caracterizados por diferentes técnicas: XRD, XRF, SEM, DRIFT, espectroscopia Raman, espectroscopia UV-Vis, adsorción-desorción de nitrógeno y TPR. Por último, se ensayó la actividad de los diferentes catalizadores en la producción de hidrógeno por reformado fotocatalítico de glicerol bajo luz ultravioleta.

Tabla 1. Velocidad media de producción de hidrógeno a las 6 h de irradiación sobre los diferentes catalizadores sintetizados

Catalizadores	Velocidad media (mmol/ g TiO2)
Cu-TiO2-MCH (Gly)	20,8
Cu-TiO2-MCH (Met)	18,9
Cu-TiO2	11,7
TiO2-MCH	2,8
P25	1,8
Anatasa	2,3

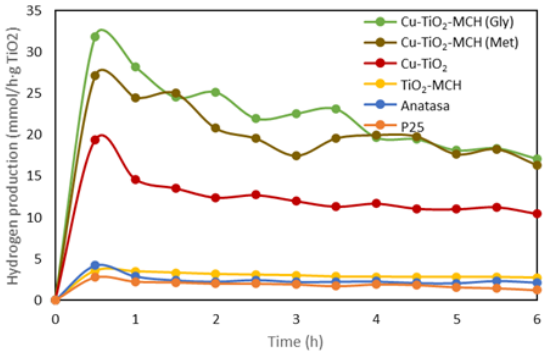


Figura 1. Velocidad de fotoproducción de H_2 con respecto al tiempo de los diferentes catalizadores sintetizados.

Mediante TPR y empleando una recta de calibrado con CuO, se pudo comprobar que la cantidad de Cu fotodepositado variaba según el agente de sacrificio utilizado, siendo el catalizador sintetizado con metanol el que presentaba la mayor cantidad de cobre depositada (5,2%, en peso). Por otro lado, La utilización del Carbón activado como soporte condujo a una disminución del band gap (E_g, UV-Vis), desde los 3.17 eV del P25 hasta los 1.61 eV del catalizador Cu-TiO2-MCH (Gly). La técnica de adsorción-desorción de nitrógeno, apunta a una disminución de la superficie BET, aumentando el tamaño de poro del carbón activado de partida tras depositar, secuencialmente, TiO_2 y Cobre. Respecto a la capacidad de producción de hidrógeno mediante foto-reformado de glicerol, se comprobó que el empleo del carbón activado como soporte aumentaba la producción de hidrógeno por gramo de TiO_2, casi duplicando la actividad del Cu-TiO_2 (Figura 1 y Tabla 1). De entre todos los sólidos ensayados, el catalizador Cu-TiO2-MCH (Gly) que utiliza glicerol como agente de sacrificio en la fotodeposición del cobre (4% de Cu), fue el que condujo a la mayor producción media de hidrógeno.

Agradecimientos
Los autores agradecen la financiación del MICINN (PID2019-104953RB-I00), Junta de Andalucía y FEDER (P18-RT-4822 y UCO-FEDER 1264113-R)

P-146

BOOSTING METHANE DEHYDROAROMATIZATION BY MO-RE DOPING ZSM-5 THROUGH SEQUENTIAL IMPREGNATION

Tema: T7. Catálisis y energía.

A. López-Martín, F. Platero, A. Caballero, G. Colón.
Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla. Centro Mixto Universidad de Sevilla-CSIC. Américo Vespucio, 49. 41092 Sevilla. Spain.
angeles.lopez@icmse.csic.es

Non-oxidative catalytic methane dehydroaromatization (MDA) to benzene provides a potential route for direct production of benzene from methane resources. MDA was first reported more than 25 years ago by Wang et al., and since then several research works have been published on this topic in the last few decades, being the Mo/H-ZSM-5 system still the preferred catalyst for this reaction. However, methane dehydroaromatization presents some challenges: the reaction is thermodynamically limited with low methane conversion and even the best catalytic systems suffer rapid deactivation from coking. Several characteristics from this reaction are yet unknown, such as the mechanism and the species involved. Therefore, a deeper understanding of the process and the systems are required in order to improve the catalytic performance and to prevent the coke formation, some of the reasons that hinders the methane dehydroaromatization industrial application.

In this study, the promoting effect of rhenium addition as a co-dopant on Mo/H-ZSM-5 catalysts system has been analysed. Hence, bimetallic (Re-Mo/ZSM-5) catalysts have been synthesized using a sequential impregnation methodology and the catalytic performance for MDA reaction has been determined. The results are shown in Figure 1.

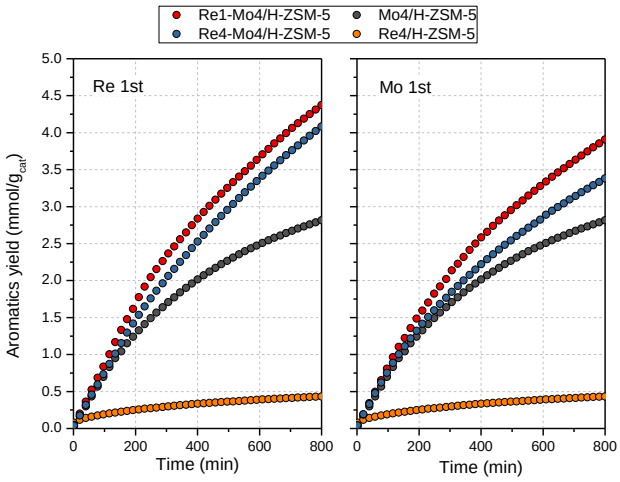


Figure 1
Aromatics yields for Mo4/ZSM-5, Re4/ZSM-5 and bimetallic catalysts for Mo1st and Re1st series.

We have stated that the improving effect of Re incorporation is notably affected by the sequential impregnation. Thus, Re1-Mo4/ZSM-5 catalyst, in which rhenium has been incorporated first, the aromatic yield value and the stability against deactivation are higher than the values obtained for monometallic systems. The combination of characterization techniques such as TPR, XPS and STEM-HAADF have allowed us to determine that this catalytic enhancement is due to the important effect of Re presence and its incorporation sequence over Mo nature and location in the bimetallic systems.

SECAT 2021
Nuevos Retos de la Catálisis en Química, Medio ambiente y Energía
VALENCIA
18-20 OCTUBRE 2021

P-147

THERMAL AND CATALYTIC PYROLYSIS OF REAL PLASTIC WASTES: OIL UPGRADING BY DEHALOGENATION

Tema: T7. Catálisis y energía.

J. López[1], L. Amodio[1], H. Hernando[1], J. Fermoso[1], J.M. Moreno[1], D.P. Serrano[1,2]
1 Thermochemical Processes Unit, IMDEA Energy Institute, Spain
2 Chemical and Environmental Engineering Group, Rey Juan Carlos University, Spain
e-mail: ***julio.lopez@imdea.org***

Plastic has become a basic pillar of our modern lifestyle, becoming crucial in sectors such as electronic, construction, transportation, packaging and other industries. Nevertheless, reducing the generation of plastic wastes is a major challenge that needs to be tackled urgently, as their low degradability causes serious environmental problems. Despite the great efforts done for their recycling and recovery, there are still some waste plastics and side streams unable to be valorized, mainly due to aging degradation of polymers and polymer mixtures difficult to separate. Moreover, the presence of halogen compounds, mainly chlorine and bromine from polymers such as PVC and flame retardants (BFRs), impose important limitations for the convenient management of plastic wastes.

Pyrolysis is a versatile thermochemical process affording the conversion of plastic wastes into an oil phase that can be applied for the production of fuels or raw chemicals provided that it possesses low halogen contents. To that end, the use of catalysts and/or solid traps is an interesting option for promoting dehalogenation, thus obtaining a liquid product that meets transport standards and avoid corrosion.

In the present work, the effectiveness of CaO and Fe_2O_3 in the dehalogenation of oils derived from the pyrolysis of real plastic wastes from different sources (WEEE, ELV, C&DW and Creasolv® residue) has been studied in a fixed-bed reactor at 550/450 ºC (thermal/catalytic steps) and catalyst to feed ratio (C/F) of 0.4 (w/w).

Prior to the catalytic assays, thermal tests were performed showing that most of halogen content (up to 80 wt.% for Cl and 92 wt.% for Br) remains in the char fraction, with the exception of CD&W-1 sample, rich in PVC, that releases most of the Cl in the gas phase. Regarding the catalytic tests, CaO and Fe_2O_3 have positive effects in the removal of halogens, while provoking relatively small reductions in the oil yield. As seen in Figure 1, both materials achieved a significant oil dehalogenation, with removal percentages up to 93.9% and 94.4% (referred to the halogen content of thermal pyrolysis oils) for Cl and Br, respectively. An additional positive feature that can be observed is a slight decrease in the oxygen content of the oils, reaching HHV values up to 41.4 MJ/kg, similar to those of petroleum-derived fuels (40 – 44 MJ/kg). Regarding the chemical composition of the oils, determined by GC-MS, styrene, caprolactam and heptane, 3-chloro-3-methyl- are the main compounds identified, which is in concordance with the presence of ABS, PS, PA and PVC as major polymers in the samples. Accordingly, catalytic pyrolysis, using CaO and Fe_2O_3 materials, is a promising route to convert hardly recyclable plastics into valuable fuels and/or chemicals, allowing the production of oils with rather lower halogen contents in comparison with the plastic waste feedstocks.

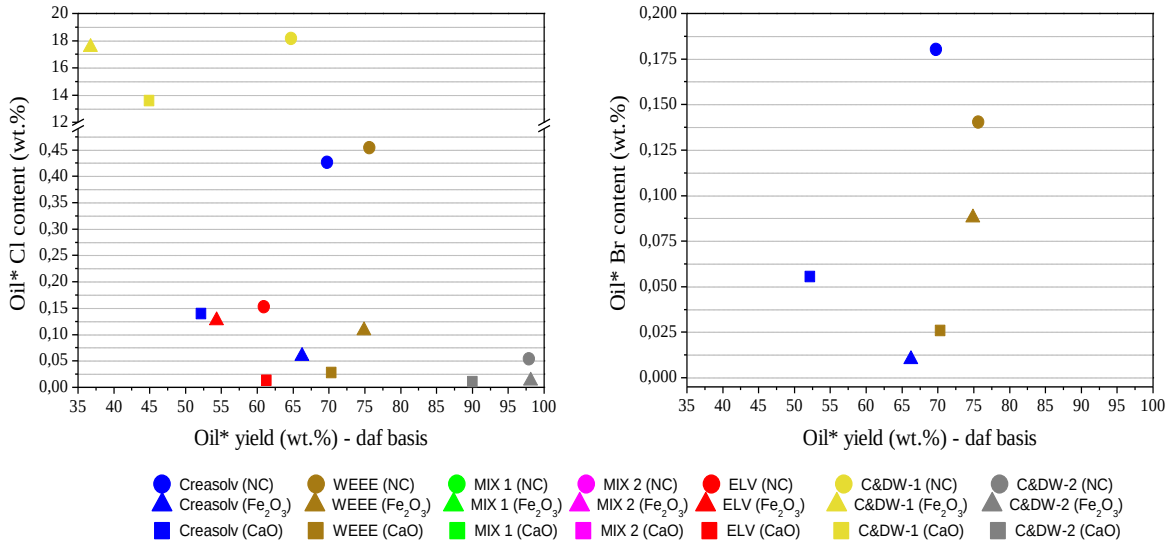


Figure 1. Oil Cl (A) and Br (B) contents vs oil* mass yield (wt.%, referred to the raw plastic samples in dry and ash free basis), in thermal and catalytic pyrolysis (CaO, Fe_2O_3, 550/450 ºC, C/P = 0.4 w/w).

Acknowledgements: Authors gratefully acknowledge the financial support from the European Union Horizon 2020 program under grant agreement no 820895 (NONTOX Project).

P-148

CATALIZADORES BIMETÁLICOS BASADOS EN RU Y NI PARA LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE CO_2 A CH_4.

Tema: T7. Catálisis y energía.

A. Bustinza[1], Eloy Salcedo[1], Yuefeng Liu[2], Enrique García-Bordejé[1]
1 Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), Miguel Luesma Castán 4, E-50018 Zaragoza, Spain,
2 Dalian National Laboratory for Clean Energy (DNL), Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, 457 Zhongshan Road, Dalian 116023, China
jegarcia@icb.csic.es

Debido al calentamiento global, el "Green Deal" de la Comisión Europea ha propuesto la reducción de las emisiones de CO_2 al menos un 40% respecto los niveles de 1990 y aumentar la cuota de energía renovable al menos un 32%. El principal problema de la energía renovable es que es intermitente y no está alineada con la demanda. Por tanto, hay una necesidad urgente de encontrar medios de almacenar dicha energia. La tecnología de electrolisis del H_2O para transformar la electricidad renovable en H_2 es una tecnología madura. Sin embargo, el H_2 es difícil de almacenar y transportar. El H_2 puede convertirse en CH_4 haciéndolo reaccionar con CO_2 capturado mediante la reacción de Sabatier. De esta manera, se contribuye a cumplir dos objetivos del "Green Deal" europeo: el aumento de la cuota de energías renovables y la reducción de emisiones de CO_2. Puesto que es una reacción altamente exotérmica, la concentración de equilibrio de CH4 aumenta la disminuir la temperatura, por lo que es necesario encontrar catalizadores activos a bajas temperaturas.
En este trabajo se han preparado dos tipos de catalizadores bimetalicos. Por un lado, se han preparado por impregnación sucesiva catalizadores bimetálicos soportados en alúmina conteniendo: *(i)* Ni-Ru y *(ii)* un metal de metanación (Ni o Ru) y metal alcalino (Na, K). Estos catalizadores bimetálicos se han probado en la reacción de metanación de CO_2 con H_2. El objetivo es mejorar el comportamiento catalítico respecto a los catalizadores monometálicos. En el caso de los catalizadores bimetálicos Ni-Ru la aproximación es mejorar el catalizador reduciendo la cantidad de Ru al mínimo, mientras que en los bimetálicos con metal alcalino la estrategia consiste en aumentar la basicidad del catalizador, y por tanto, favorecer la adsorción de CO_2. Se ha estudiado como influyen distintos parámetros de la síntesis por impregnación sucesiva en el comportamiento catalítico y su relación con la estructura y basicidad de los catalizadores caracterizada mediante diversas técnicas instrumentales (XPS, TEM, TPD y TPSR).

Resultados y discusión

El catalizador bimetálico conteniendo 12 wt%Ni y 1 wt%Ru presentó más actividad que los catalizadores monometálicos con más contenido de metal, es decir un catalizador con 15 wt%Ni y un catalizador con 5 wt%Ru. El orden de adición de cada metal es importante siendo beneficioso primero añadir Ni y segundo Ru. También se observó que era necesaria una etapa de reducción antes de la adición del segundo metal (Catal. Sci. Technol., 2020,10, 4061-4071). El catalizador bimetálico NiRu (12:1), que mejor comportamiento demostró, consistía en nanopartículas de Ni (1.5-3 nm) interdispersas con átomos o pequeños clústeres de Ru y uniformemente distribuidos en el soporte de alúmina (Figura 1).

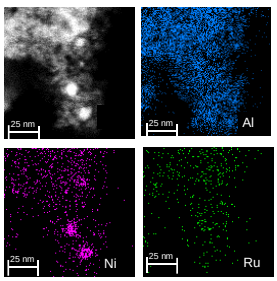


Figura 1- Imágenes representativas de STEM y mapeado de EDS del catalizador NiRu.

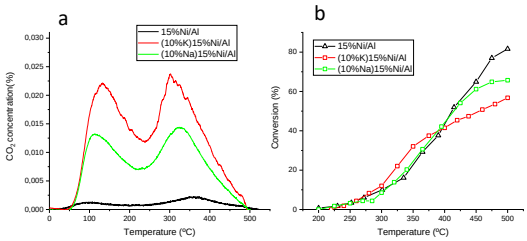


Figura 2- CO_2-TPD con catalizadores alcalino-Ni y comportamiento en hidrogenación de CO_2

Agradecimientos
Se agradece la ayuda al Ministerio de ciencia e innovación por los proyectos ENE2016-79282-C5-1-R (AEI/UE/FEDER) y PID2020-119160RB-C21

P-149

STRUCTURE-ACTIVITY CORRELATIONS OF NI/LA-DOPED CEO_2 CATALYSTS DURING THE REVERSE WATER-GAS SHIFT REACTION

Tema: T7. Catálisis y energía.

B. Bachiller-Baeza[1], J. Gainza[2], J.E. Rodrigues[2,3], C. Marini[4], M.T. Fernandez-Diaz[5], J.A. Alonso[2], M.C. Alvarez-Galván[1]

1. Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), c/ Marie Curie 2 (28049) Madrid, Spain
2. Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC) c/ Sor Juana Inés de la Cruz 3 (28049) Madrid, Spain
3. ESRF (European Synchrotron Radiation Facility), 71 Av. des Martyrs (38000) Grenoble, France
4. ALBA Synchrotron, Carrer de la Llum No. 2-26, Cerdanyola del Vallès, 08290 Barcelona, Spain
5. Institut Laue Langevin ILL, BP 156X, F-38042 Grenoble, France

*e-mail: c.alvarez@icp.csic.*es

Carbon dioxide emissions are the main source of the greenhouse effect. Nowadays, there are increasing attempts to consider it as a resource rather than a waste, since large amounts of low cost and relatively pure CO_2 will be available from plants for carbon sequestration and storage. The conversion of CO_2 into greatly demanded compounds (that effectively reduce its emissions) such as bulk chemicals and fuels, is a process in two steps. The first and essential stage is the reduction of CO_2 to CO with H_2, or reverse water gas shift reaction (rWGS: $CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O$), using green H_2. This reaction is endothermic, being thermodynamically favored at high reaction temperatures (600-700 °C) and in excess of H_2. Lower temperatures will favor methanation reaction and carbon formation by Boudouard reaction. Therefore, the use of an efficient catalyst under these conditions is imperative. Some lab-scale catalysts based on ceria-supported nickel have shown excellent performance in terms of activity, selectivity, and stability for rWGS reaction, leading to a patent application. Several studies suggest that the active site is related to the interface between metallic particles (that activate the dissociation of H_2) and a reducible oxide support, with oxygen vacancies, increased by doping with rare earths, which promote the adsorption of CO_2. To unravel the role of the active phases, it would be essential to approach real conditions and characterize the catalyst oxidation states under reaction by in-situ XAS (X-ray absorption spectroscopy) measurements using the same reaction conditions in terms of temperature and feed composition. The investigation of the oxidation states evolution of supported Ni nanoparticles and support is a key piece for further understanding of the reaction mechanism.

In this work, $Ni_y/(Ce_{1-x}La_xO_{2-x/2})_{1-y}$ (x = 0; 0.05; 0.1; 0.2) catalysts were synthesized (sol-gel method), ex-situ characterized (XRD, TPR, SEM, TEM, N_2 adsorption-desorption, neutron diffraction, CO pulse chemisorption) and used in the RWGS reaction. Real-time changes in the local structure and oxidation states of these catalysts during the catalytic reduction of CO_2 into CO were examined via X-ray absorption spectroscopy. Obtained results revealed that a maximized proportion of Ce^{3+} (for around 10% substitution of Ce by La) and a certain proportion of Ni^0 phase have a direct impact on the reactivity towards the RWGS reaction. Linear combination method was used to extract the proportion between Ce^{3+} and Ce^{4+} along reaction, as illustrated in Fig 2. The XANES portion clearly shows the stabilization of Ce^{3+} after the reaction.

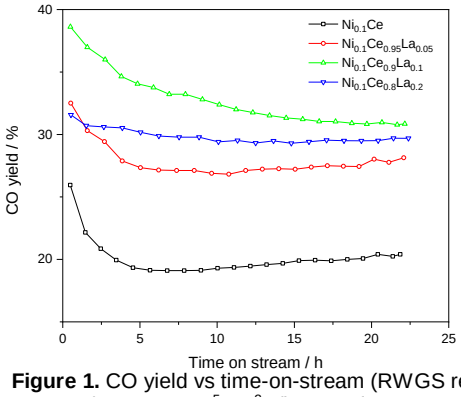


Figure 1. CO yield vs time-on-stream (RWGS reaction, H_2/CO_2=2, $3{\cdot}10^5$ $cm^3N/h{\cdot}g$ catalyst, 600 ºC)

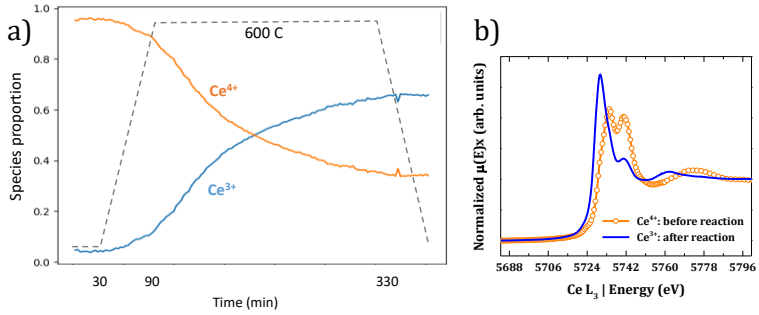


Figure 2. (a) Evolution with reaction time of the Ce^{4+} and Ce^{3+} percentages as extracted from the linear combination fitting of the XANES for the $Ni_{0.1}$-$Ce_{0.95}La_{0.05}$ catalyst (b) XANES portions of Ce^{4+} before reaction and Ce^{3+} after the reaction

Acknowledgements – This work has been financed by the Spanish government through the MICINN projects ENE2016-74889-C4-3-R and MAT2017-84496-R. XAS experiments were performed at CLAESS beamline at ALBA Synchrotron with the ALBA staff collaboration and neutron diffraction analyses at Institut Laue-Langevin.

P-150

INSIGHTS TO THE H_2 PRODUCTION MECHANISM BY METHANOL THERMAL-ASSISTED PHOTOCATALYTIC REFORMING OVER CU/TIO$_2$

Tema: T7. Catálisis y energía.

F. Platero, A. López-Martín, A. Caballero, G. Colón
Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla. Centro Mixto Universidad de Sevilla-CSIC. Américo Vespucio s/n. 41092 Sevilla (Spain)
Email: gcolon@icmse.csic.es

H_2 production from alcohol photoreforming reaction appears as a promising green strategy for energy production. In addition to the development of efficient materials, there is a novel approach that considers the use of different energy sources. Thus, it has been reported that termal photocatalysis improves the activity with respect to the observed from single photocatalytic and thermocatalytic processes, and this is due to the combination of physical processes. On this basis, it is supposed that the origin of this synergy would be related to the primary importance of each effect on the kinetic behaviour and reaction mechanism.

Within this context, we have studied the gas phase H_2 production by metanol thermo-photoreforming using Cu-modified TiO_2. The metal cocatalyst has been deposited by means of photodeposition method. The concentration of methanol in the steam was also considered.

It appears that H_2 production is notably higher as temperature increases. Moreover, the optimum H_2 yield is achieved using methanol concentration of 10% v/v. In Figure 1 we show the H_2 evolution at different temperatures for 10% v/v steam methanol concentration.

In order to visualize the involved mechanism, CO and CO_2 were monitored as side products of the overall reaction. It has been stated that CO evolution is significant at lower temperatures. Moreover, through *in-situ* FTIR we have followed the surface species formed. Thus, we have stated that the evolution of CO could be derived from the formation of surface formates. These formate species would be transformed into carbon monoxide through dehydration reaction which proceeds without the evolution of H_2. As temperature increases, CO evolution is hindered and H_2 appeared boosted. The marked H_2 production at higher temperature has been correlated with the lower CO selectivity. We have demonstrated that increasing temperature favours the water gas shift reaction and therefore boosts H_2 production and CO consumption.

We have shown that besides the photoreforming process a complex cooperative mechanism would be envisaged (Figure 1). This mechanism would involve H_2 photoreforming, CO formation from formate and subsequent water-gas-shift reaction. The synergistic combination of all of them leads to an outstanding H_2 production as temperature increases.

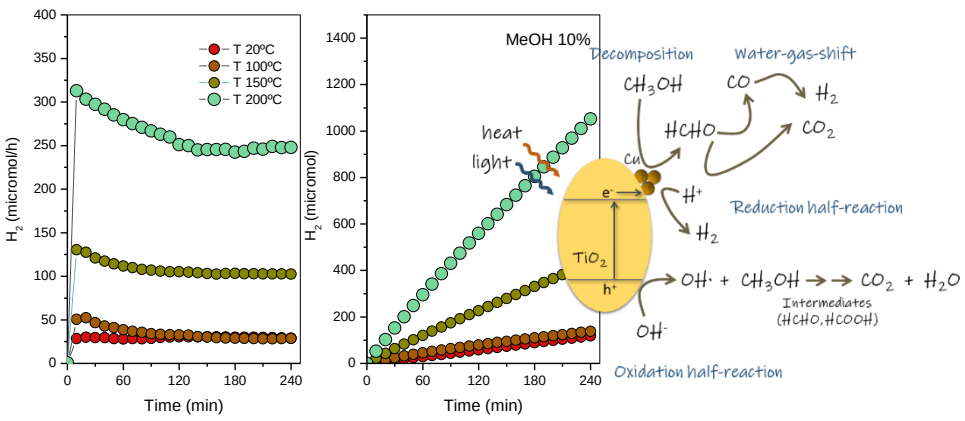


Figure 1. Photocatalytic activity for methanol thermo-photoreforming: (right panel) H_2 evolution rates and yields for Cu/TiO_2 systems; (left panel) Mechanistic scheme for the gas phase methanol termal assisted photoreforming reaction.

P-151

EFECTO DE LA ADICIÓN DE RU COMO PROMOTOR EN CATALIZADORES CO/TIO2 PARA LA SÍNTESIS DE FISCHER-TROPSCH

Tema: T7. Catálisis y energía.

F.J. Platero[1], A. López-Martín, J.P. Holgado, G. Colón[1], A. Caballero[1]
[1]*Instituto de Ciencias de los Materiales de Sevilla. Centro Mixto CSIC-US. Américo Vespucio 49. 41092, Sevilla. España.*
* francisco.platero@icmse.csic.es

La síntesis de Fischer-Tropsch (FT) tiene como objetivo convertir catalíticamente el gas de síntesis, derivado del gas natural, carbón u otras materias carbonosas, en hidrocarburos superiores. Esta reacción ha sido extensamente estudiada, describiéndose en la literatura como la naturaleza, estructura y tipo de soporte, así como el metal activo y los promotores utilizados, tienen una gran influencia en la actividad y selectividad del catalizador. En el presente trabajo se han preparado una serie de sistemas catalíticos monometálicos Co/TiO_2 y bimetálicos $CoRu/TiO_2$ (10 wt%Co, 0.5 wt%Ru, cargas nominales), con el fin de estudiar el mecanismo de actuación del Ru como promotor en la selectividad y actividad catalítica. Estos sistemas catalíticos fueron sintetizados mediante el método de humectación incipiente y su actividad catalítica se determinó mediante el uso de un reactor tubular de lecho fijo a 10 bares de presión y analizando la corriente gaseosa mediante cromatografía de gases. El catalizador se redujo en flujo de H_2 a 400ºC durante 15h y posteriormente se llevó a condiciones de reacción, 260ºC, 1.0Mpa, $H_2/CO = 2$. Las propiedades fisicoquímicas más relevantes se determinaron mediante diversas técnicas de caracterización superficiales y estructurales, incluyendo TPR, XRD, STEM, XPS, IR o fisisorción, con el objeto de correlacionar dichas propiedades con la actividad catalítica.

El estudio llevado a cabo por TPR (Figura 1a), mostró un perfil con al menos dos procesos de reducción bien diferenciados en los catalizadores monometálicos, y que pueden ser asociados a la reducción de Co^{3+} y Co^{2+}. Se puede observar como estos dos procesos de reducción se mantienen en las muestras bimetálicas, pero a una menor temperatura. Este efecto, probablemente debido a un proceso de spillover de hidrógeno, hace aumentar significativamente el porcentaje de cobalto tras el tratamiento de reducción. La mayor reducibilidad del cobalto en las muestras con rutenio fue confirmada mediante experimentos de XPS. El estudio estructural llevado a cabo por HAADF puso asimismo de manifiesto una mayor dispersión de la fase metálica en las muestras con rutenio, lo que podría también afectar a la mayor reducibilidad observada mediante TPR. Los resultados de DRIFTS (Figura 1b) muestran la presencia de especies de Co-CO puente en las muestras monometálicas, sin embargo, en los catalizadores con rutenio predominan las especies CO lineales, que podrían estar relacionados con su mayor actividad catalítica.

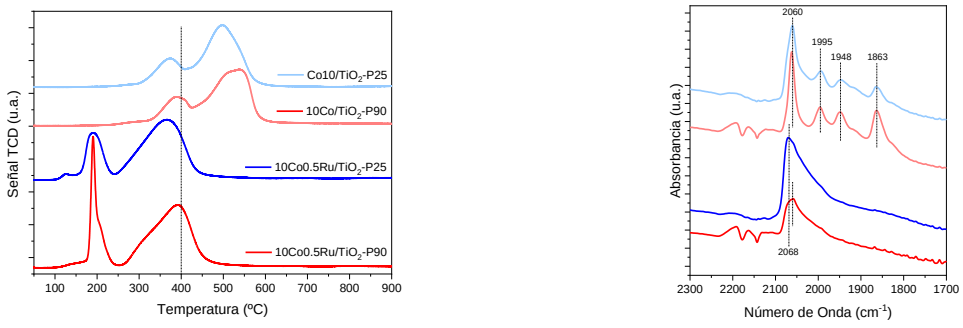


Figura 1. a) Perfil de H_2-TPR y **b)** espectros DRIFTS de los sistemas Co/TiO_2 y $CoRu/TiO_2$.

Los datos incluidos en la tabla 1 muestran como los sistemas monometálicos presentan una muy baja actividad catalítica, mientras que los bimetálicos presentan una actividad superior junto con una selectividad elevada a hidrocarburos pesados.

Tabla 1
Actividad y distribución de productos catalizadores Co/TiO_2 y $CoRu/TiO_2$.
Condiciones de reacción: T = 260ºC, P = 1.0 MPa, H_2/CO = 2.

Catalizador	Conversión (%)	Selectividad (%)			
		CH_4	C2-C4	C5+	CO_2
10%Co/TiO_2-P25	4	20	30	45	5
10%Co0.5%Ru/TiO_2-P25	33	27	24	47	2
10%Co/TiO_2-P90	0.5	-	-	-	-
10%Co0.5%Ru/TiO_2-P90	32	23	24	51	2

P-152

CATALIZADORES DE PALADIO SOPORTADOS EN MATERIALES PREPARADOS POR DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE MELAMINA PARA LAS REACCIONES DEL USO DE ÁCIDO FÓRMICO COMO VECTOR DE H_2

Tema: T7. Catálisis y energía.

L. Lobo[1], M. Martínez-Tejada[1], L.F. Bobadilla[1], S. Ivanova[1], M.A. Centeno[1]
1 Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, centro mixto CSIC-Universidad de Sevilla. Avda. Americo Vespucio 49, 41092 Sevilla.
centeno@icmse.csic.es

El ácido fórmico es un compuesto orgánico líquido en condiciones ambientales, que presenta una interesante capacidad volumétrica de H_2 (53 g H_2 /L fórmico) que puede ser liberado en condiciones suaves con el catalizador adecuado, lo que le convierte en un atractivo vector de H_2, suponiendo una alternativa segura y eficiente para el almacenaje, transporte y liberación de hidrógeno. Más aún, el CO_2 liberado en el proceso de deshidrogenación selectiva del ácido fórmico puede ser usado en otro ciclo de almacenaje de hidrógeno, para volver a sintetizar ácido fórmico, en un ciclo sostenible y amigable con el medioambiente y neutro respecto a la huella de carbono. Ambas reacciones (directa y reversa) del ciclo $HCOOH \leftrightarrow CO_2 + H_2$ pueden ser catalizadas por sólidos de similar naturaleza, habiéndose reportado que los de paladio soportado sobre materiales carbonáceos presentan prometedores resultados. Igualmente, la presencia de grupos funcionales nitrogenados en el soporte de carbón también ha sido mostrado como beneficiosos para estas reacciones. Finalmente, soportes tipo nitruro de carbono (g-C_3N_4) también presentan unas muy adecuadas propiedades, debido a su similitud con el grafeno.

Con estos antecedentes en el presente trabajo se propone explorar el uso de la reacción de descomposición de melamina (C3H6N6), compuesto orgánico trímero de cianamida, formando un heterociclo aromático altamente reactivo, para producir soportes con contenidos variables C-N-H, para ser usados para generar catalizadores de Pd para su uso en las reacciones de carga y descarga de hidrógeno implicadas en el uso de ácido fórmico como vector energético.

Se estudiaron cuatro temperaturas de descomposición (500, 550, 600 y 650ºC), y los soportes preparados fueron caracterizados por difracción de rayos X, espectroscopías IR, Raman y UV-Vis, análisis termogravimétrico y análisis elemental C, H, N). Los resultados ponen de manifiesto que al aumentar la temperatura de síntesis se obtienen sólidos con una estructura más condensada, más cristalina y con una mayor aromaticidad, disminuyendo progresivamente el contenido en H, aumentando el grado de policondensación según se van condensando los anillos de trizaina hacia estructuras tipo melem y melon. Aunque las estructuras en capas de g-C_3N_4 se empiezan a formar a temperaturas por encima de 500ºC, a la más alta temperatura de síntesis ensayada (650ºC), el sólido resultante sigue manteniendo hidrógeno en su estructura ($C_3N_{4.37}H_{1.85}$).

Los catalizadores de paladio (5% p/p) fueron preparados por impregnación, y se observó que el contenido en H y la estructura del soporte tuvo una gran influencia en el tamaño y dispersión de las partículas metálicas, aunque la estructura del soporte se mantuvo. En general se obtuvo una mala dispersión (tamaño de Pd de 20-30 nm), a excepción del sólido preparado a 600ºC, donde partículas de paladio de un dominio cristalino promedio de 6 nm fueron obtenidas.

El estudio por espectroscopia DRIFTS-MS in situ de proceso de síntesis de ácido fórmico a partir de CO_2 e H_2 sobre estos catalizadores se realizó a presión atmosférica y a temperaturas de 150, 200 y 250ºC. Aunque no se detectó en ningún caso la presencia de fórmico en fase gas, a 200 y 250ºC se observó la presencia de grupos carbonilos y formilos en la superficie del catalizador, sin su descomposición a CO. La presencia de estos grupos superficiales estables en condiciones reactivas de temperatura es un punto a favor de la posible producción de fórmico en condiciones de alta presión

Respecto a los resultados de la reacción de deshidrogenación de ácido fórmico, ésta se realizó a 55ºC, en medio líquido con 100 mL de una disolución 1M de ácido fórmico. En todos los casos, el análisis de los gases de reacción no muestra la presencia de CO, lo que confirma que se ha producido de forma selectiva la reacción de deshidrogenación. La actividad catalítica de los materiales es baja (<4%), siendo mayor cuanto mayor la temperatura de síntesis del soporte (estructura del soporte más condensada). Dado que todos los catalizadores presentan una carga en paladio similar, estos resultados ponen de manifiesto que la estructura del soporte es determinante y juega un papel decisivo en la reacción catalítica, más aún que la propia dispersión de la fase metálica de Pd.

Como conclusión, nuestro trabajo evidencia la posibilidad del uso de catalizadores de Pd soportados sobre estructuras condensadas tipo melam, melem y g-C_3N_4 como catalizadores para las reacciones del ciclo de carga y descarga de H_2 usando ácido fórmico como vector energético. Aunque los resultados catalíticos obtenidos son bajos, los sólidos son prometedores y se requiere seguir avanzando en el diseño de los catalizadores, para optimizar tanto la estructura del soporte (obtención

de sólidos aún más condensados y aromáticos) como la dispersión metálica de Pd sobre el soporte optimizado.

P-154

PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO VÍA WATER SPLITTING EMPLEANDO PEROVSKITAS TIPO $CATI_{1-X}M_XO_3$ (M = MN Y FE) ACTIVADAS POR MICROONDAS

Tema: T7. Catálisis y energía.

A. Domínguez-Saldaña[1*], J.F. Borrás-Morell [1,2], P. Plaza-González[2], L. Navarrete[1], J.M. Catalá-Civera[2], J.M. Serra[1],

[1] Instituto de Tecnología Química (Universitat Politècnica de València – Consejo Superior de Investigaciones Científicas), Av. Los Naranjos, s/n, 46022 Valencia, Spain

[2] Instituto de Tecnologías de la Información y las Comunicaciones (Universitat Politècnica de València), Camí de Vera, s/n, 46022 Valencia, Spain.

** adomsal@itq.upv.es*

Debido al calentamiento global y sus consecuencias, el hidrógeno está siendo empleado como vector energético con el fin de almacenar excedentes de energía renovable. Las técnicas más empleadas para la producción hidrógeno se basan en el reformado de hidrocarburos, la electrólisis de agua y los ciclos redox termoquímicos. Recientemente, se ha demostrado la posibilidad de producir hidrógeno verde empleando energía eléctrica en forma de radiación microondas, mediante la reducción de un óxido catalítico, liberando oxígeno, y reaccionando posteriormente con vapor de agua para formar hidrógeno. Este proceso ocurre en un reactor sencillo a temperaturas más bajas que las convencionalmente empleadas en otras tecnologías, como la tecnología de concentración solar (CSP), que emplea ciclos redox termoquímicos. Esta tecnología, basada en radiación microondas, ha sido estudiada en el material $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$, observándose producción de hidrógeno a temperaturas inferiores a 250ºC. Sin embargo, empleando CSP son necesarias temperaturas bastante elevadas, y se han reportado temperaturas cercanas a los 1100ºC.

En este trabajo se han empleado perovskitas basadas en la familia $CaTi_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Mn y Fe), debido a la elevada disponibilidad de estos elementos en la corteza terrestre, su capacidad de almacenar energía al ser expuestos a un campo eléctrico, y la capacidad redox de los dopantes. Estos materiales presentan una activación por ondas electromagnéticas que conlleva a la reducción espontánea de estos óxidos (MW ON), produciendo la variación de sus propiedades dieléctricas. Una vez eliminado el campo externo, el material se desactiva, ocurriendo la oxidación espontanea del material (MW OFF), empleando el átomo de oxígeno presente en la molécula de agua, y liberándose simultáneamente hidrógeno molecular (Figura 1). Debido a esta activación, los óxidos tratados por campos electromagnéticos producen mayor cantidad de vacantes que mediante procesos únicamente térmicos. En este trabajo, los materiales han sido estudiados empleando una cavidad monomodo TE_{111} acoplada a un espectrómetro de masas. El uso de diferentes dopantes en la estructura, así como su comportamiento redox en presencia de ondas electromagnéticas, conduce a la liberación de diferentes cantidades de oxígeno y producción de hidrógeno.

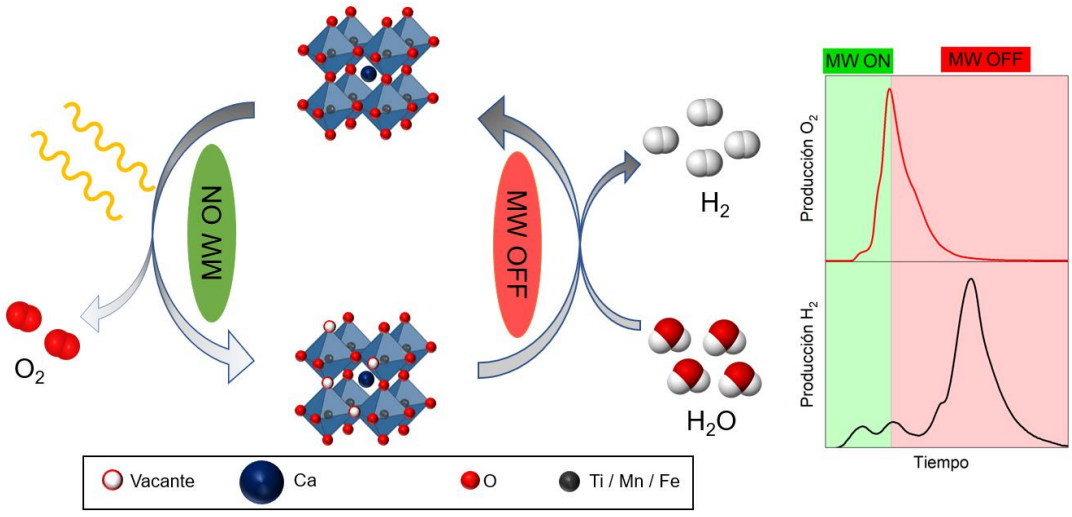


Figura 13: Esquema general de producción de hidrógeno a baja temperatura empleando sistemas redox activados por microondas.

SECAT 2021
Nuevos Retos de la Catálisis en Química, Medio ambiente y Energía
VALENCIA
18-20 OCTUBRE 2021

P-155

PERIPHERAL OXIDE SURFACE LEWIS ACIDITY AS UNIVERSAL PHYSICOCHEMICAL DESCRIPTOR FOR CO_X HYDROGENATION TO METHANOL WITH OXIDE-SUPPORTED CU NANOPARTICLES

Tema: T7. Catálisis y energía.

I. López-Luque[1], J. Kim[2], P. Concepción[1], N. Pfänder[2], G.Prieto[1,2,*]
(1) ITQ Instituto de Tecnología Química (CSIC-UPV), Avd. los Naranjos s/n, Valencia, Spain. (2) Max Planck Society, Müllheim an der Ruhr, Germany.
[*] *Email: prieto@itq.upv.es*

Introduction

In supported metal catalysts, the oxide species are exert promotion effects which modify the catalytic performance of the metal species they are in contact with. Interfacial sites at or near the interface between dispersed metal nanoparticles (NPs) and the oxide support are proposed to be essential in various reactions. Therefore, a critical step towards a rational catalyst design is the definition of quantitative, universal and predictive physicochemical descriptors for metal-oxide promotion effects. Copper is known for being a selective hydrogenation catalyst of CO_2 and CO to methanol. While the reactions on neat copper surfaces present high energy barriers, interfacing copper with more oxophilic oxides has been shown to enhance methanol production rates. Besides, the nature of the peripheral oxide is decisive for reactivity. In this reaction, the surface Lewis acidity/basicity of the oxide may play a role in the (de)stabilization of key reaction intermediates. Here, making use of an experimentally quantifiable descriptor, i.e. the Lewis acidity of coordinatively unsaturated metal sites (*cus*) on the surface of the oxide at the boundary of the metal NPs, we deepen in the effect of such descriptor on the overall energy barrier for the reaction, as well as, the catalytic activity and selectivity.

Experimental

A battery of model oxide-supported catalysts with similar textural properties and copper dispersion, though spanning in a wide range of Lewis acidity was synthesized by decorating a common mesoporous γ-Al_2O_3 carrier (Sasol) with monolayer amounts (ca. 5 M_{at} nm^{-2}) of different transition metal oxides (TaO_x, ZrO_x, ScO_x and YO_x). A surface content of 1.5 Cu_{at} nm^{-2} was then incorporated on the different oxide overlaid supports by incipient wetness impregnation (Fig. 1a)). Oxide surface Lewis acidity was quantified by UV-Vis spectroscopy using 1,2-dihydroxyanthraquinone as probe molecule. *In situ* XPS on reduced catalysts was used to evaluate Cu dispersion. *In situ* FTIR was conducted to assess the nature and stability of surface species formed under reaction conditions. Catalytic tests were performed in a 9 mm ID stained steel gas-phase reactor using a WHSV range of 1-3 h^{-1}. The H_2/CO_2 and H_2/CO molar ratio in the feed was set to 3 and 2, respectively. Temperatures in the 503-523 K range were screened at a total pressure of 25 bar. *Online* gas chromatography was used to analyze the outlet stream.

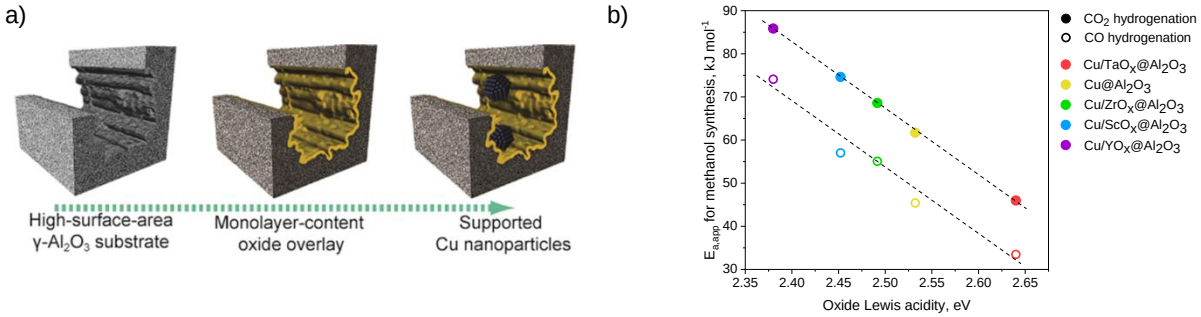


Figure 1 a) Schematic model for preparation of the Cu supported NPs on the different oxide-overlaid supports; b) Evolution of the apparent activation energy for methanol formation with the Lewis acidity on the peripheral oxide for both CO_2 and CO hydrogenation.

Results and discussion

Higher methanol formation rates were observed for CO_2 hydrogenation compared to syngas feeds. However, regardless of the carbon oxide in the feed, the methanol formation apparent activation energy decreased linearly with increasing the electron withdrawing character of the *cus* on oxide support, as quantified by UV-Vis spectroscopy (Fig. 1b)). These results suggest that in both cases, similar reaction intermediates, take part in a kinetically relevant/determinant reaction step, likely formate hydrogenation. CO-FTIR experiments provide evidence that the molecular properties and reactivity towards hydrogen of formate intermediates scales with the Lewis acidity of the *cus* oxide

center they are bounded to. These findings show the possibility for rational designing a catalyst for reactions where metal NPs-oxide promotion effects play a role.

Acknowledgements The Spanish Ministry of Universities is acknowledged for the FPU grant nº FPU19/02897

P-156

HIGHLY ACTIVE RH_2P NANOPARTICLES STABILIZED BY CARBON PATCHES FOR THE HYDROFORMYLATION OF OLEFINS

Tema: T7. Catálisis y energía.

C. Galdeano-Ruano[1], C. Witee-Lopes[2], D. Motta-Meira[3], A. Corma[1], P. Oña-Burgos[1,4]
1 Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas (UPV-CSIC), Avda. de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, Spain.
2 Laboratório de Reatividade e Catálise (LRC), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91501-970 Porto Alegre, Brazil.
3 CLS@APS, Advanced Photon Source, Argonne National Laboratory, 9700 S. Cass Avenue, Argonne, IL 60439, USA.
4 Department of Chemistry and Physics, University of Almería, Ctra. Sacramento, s/n, Almería, E-04120, Spain.
cargalru@doctor.upv.es

The development of solid materials able to act as catalysts for chemical reactions generally dominated by homogeneous catalysis is one of the major challenges in science. In this sense, hydroformylation (HF) (Figure 1), which consists in the transformation of alkenes into aldehydes by CO and H_2 addition, is one of the most important homogeneously catalysed industrial reactions. Hence the need to develop heterogeneous catalysts that are efficient and stable but also catalytically comparable to their homogeneous counterparts. Based on the fact that Rh_2P nanoparticles (NPs) have been identified as a suitable mimic of $[Rh^{I}(Ph_3P)_3]^+$, the benchmark of homogeneous catalysts in hydroformylation, it seems logical to apply these NPs in the mentioned reaction.

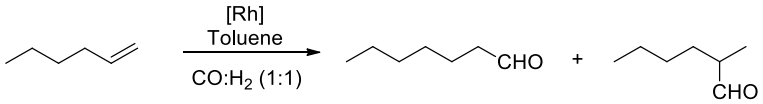


Figure 10- Hydroformylation of 1-hexene.

In this work, we present an approach to heterogeneous catalysts for the HF of olefins using Rh_2P NPs supported on carbon (Figure 2). These NPs have been prepared using two different strategies: one using two different precursors as rhodium and phosphorus sources, and another one in which both metal and phosphorus come from a single commercial complex. Metallic rhodium NPs were also synthesized without the phosphorus source for comparison purposes.

In order to assess if the presence of preexisting rhodium-phosphorus bonds in the precursor has an effect on the catalytic activity, several reactions were performed in batch reactors under syngas pressure using 1-hexene as substrate and toluene as solvent. There was indeed a difference in TOF values (Table 1), which was explained by means of the novel application of X-ray adsorption spectroscopy (XAS) to the study of the phases present in Rh_2P NPs. Besides, the NPs are partially covered by carbon patches that stabilize them versus leaching and sintering.

Table 1- Hydroformylation of 1-hexene on Rh catalysts.
Solvent: toluene; temperature: 60ºC; reaction time: 5 hours.
TOFs were calculated at conversions lower than 20%.

Catalyst	Conversion (%)	TOF (h^{-1})
1%Rh_2P@C	100	3422
1%Rh-P@C	100	1178
1%Rh@C	63	308
$RhCl(PPh_3)_3$	82	33

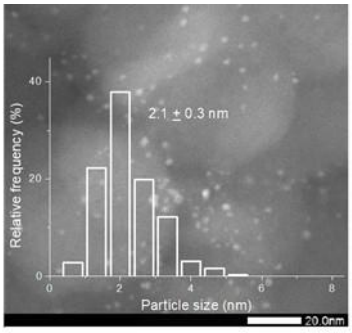


Figure 2-STEM image.
Scanning Transmission Electron
Microscopy image of 1%Rh_2P@C
and histogram

Acknowledgements
Severo Ochoa SEV-2016-0683 is gratefully acknowledged. C.G-R and P.O-B thanks to MINECO for a FPU Ph.D. contract FPU17/04172 and a Ramón y Cajal contract RYC-2014-16620, respectively. P.O-B. thanks the financial support by the Spanish Government (RTI2018-096399-A-I00) and UPV for his grant PAID-06-18/SP20180172.

P-157

NI SUPPORTED ON FERRIERITE AND ITQ-6 ZEOLITES FOR CATALYTIC METHANATION OF CO2. EFFECT OF DELAMINATION ON THE CATALYTIC PERFORMANCE.

Tema: T7. Catálisis y energía.

R. B. Machado da Silva[1], A. Chica[1]
[1]*Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los Naranjos s/n, 46022 Valencia*
Corresponding author e-mail: rbmacda1@itq.upv.es

The European Union has approved in its latest Energy Roadmap an ambitious plan to cut greenhouse emission by 80-95% below 1990 by 2050. One of the strategies that might be taken in account to fulfill the goal of decarbonization is to produce green H_2 obtained from water electrolysis using electricity obtained from renewable sources. In order to solve the intrinsic problems of storage, high inflammability and low compressibility, H_2 can be reacted with CO_2 in a thermodynamical process known as Sabatier reaction to produce CH_4. This process is highly valued in the strategy to decarbonize economies because it does not only mitigate the emission of greenhouse effect CO_2, while it provides an efficient P2G methodology to convert H_2 into CH_4.[1]

Even though this process is quite exergonic at room temperature, it is usually conducted at higher temperatures, making use of metal-based catalysts, such as nickel, supported on inorganic supports. [2] In this study, a series of 5 wt.% Ni catalysts supported on delaminated ITQ-6 zeolite have been prepared, characterized and tested for the Sabatier reaction. Catalysts based on delaminated supports present not only a higher total surface area, but also higher metallic surface area and metallic dispersion compared to the non-delaminated zeolite. CO_2 conversion and selectivity for CH_4 are higher for the catalysts based on delaminated supports, which support the idea that the mechanism for the interaction between CO_2 and H_2 is more efficient on the higher area supports, where Ni^0 species are smaller, more dispersed and more effective towards the CO_2 methanation reaction. [3]

The effect of the Si/Al ratio was also evaluated and it was noticed that supports containing aluminium presented higher CO_2 conversion than their aluminium-free counterparts did, which is probably associated with the presence of OH groups over the surface on these materials. The presence of these groups allowed higher dispersion of NiO crystallites, and as a consequence, smaller Ni^0 active species with higher active metallic surface. [4]

Table 1. Textural properties of the 5 wt.% Ni catalysts supported on FER zeolites and their correspondent delaminated versions, ITQ-6.

Sample	Material BET surface area (m^2/g)	Micropore area (t-plot) (m^2/g)	Active Metal Surface Area (m^2/g)
5Ni/FER (Si/Al = ∞)	278	255	1.7
5Ni/ITQ-6 (Si/Al = ∞)	336	40	2.1
5Ni/FER (Si/Al = 30)	260	242	2.0
5Ni/ITQ-6 (Si/Al = 30)	329	44.6	2.6

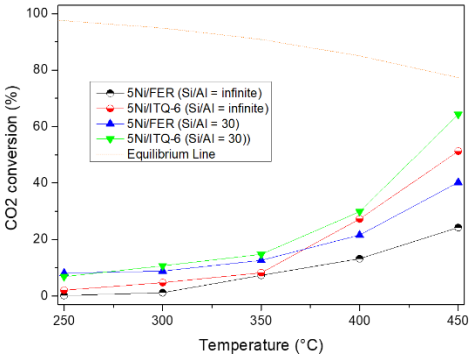


Figure 1. CO_2 conversion for the 5% wt. Ni catalysts supported on different zeolites FER and ITQ-6 with different Si/Al ratio. Equilibrium values are shown in the orange line.

References

[1] Tripodi, A.; Conte, F.; Rossetti, I.; *Energy Fuels*, **2020**, 34, 6, 7242.
[2] Da Costa-Serra, J. F.; Cerdá-Moreno, C.; Chica, A.; *Appl. Sci.*, **2020**, 10, 5131.
[3] Le T., Striolo, A.; Turner, C. H.; Cole, D. R.; *Nature Scientific Reports*, **2017**, 7. 9021.
[4] Bacariza, M. C.; Graça, I.; Lopes, J. M.; Henriques, C; *ChemCatChem*, **2019**, 11, 2388.

Acknowledgments

This work was funded by a INPhINIT doctoral fellowship from the “La Caixa” Foundation code number LCF/BQ/DI19/11730019 and a Spanish Ministry for Science and Innovation Grant, code number RTI2018-102161-B-I00.

P-159

SULFIDE ORGANIC POLYMERS (SOPS) AS EFFICIENT HETEROGENEOUS CATALYSTS FOR ESTERIFICATION, THIOESTERIFICATION AND AMIDATION REACTIONS

Tema: T7. Catálisis y energía.

M. Melero[1], Francesc X. Llabrés i Xamena[1], U. Díaz[1]
1 Instituto de Tecnología Química UPV-CSIC, Universitat Politècnica de València, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avda. de los Naranjos, S/N, 46022 Valencia, Spain.
mamegu@itq.upv.es

Covalent organic polymers (COPs) are a type of supramolecular compounds, formed by self-assembly of organic building units through covalent bonds. They have recently emerged as a molecular platform for designing promising organic materials. Thus, interesting novel sulphur organic polymers with improved properties are being actively sought for further applications. In this work, we reporto n the synthesis of three organosulfide based covalent organic polymer named SOP-1 and SOP-3 via click process through SN2 reaction and SOP-2 by thiol-yne reaction. Solid state 13C NMR and FT-IR spectroscopic data confirm the synthesis and integrity of SOPs. Herein, we will show that SOPs are active and reusable heterogeneous catalysts for esterification, thioesterification and amidation reactions, resulting in high conversions of the expected esters, thioesters and amides, respectively. These reactions are industrial relevant ways towards the preparation of numerous high added value products. The organosulfide compounds are able to actívate the carboxylic acid through nucleophile catalysis mechanism. Thereby, SOPs are an interesting alternative to typical Fischer esterification acid catalysts, while avoiding the use of stoichiometric amounts of sacrificial coupling agents, such as dicyclohexylcarbodiimide (DCC) or 2,4,6-trichlorobenzoyl chloride.

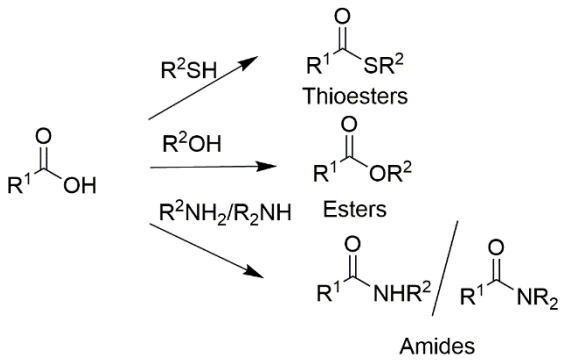


Figura 1
Reactions catalysed by SOPs.

P-160

ESTUDIO DE CATALIZADORES A BASE DE NI SOPORTADO SOBRE CeO_2 PROMOVIDA PARA EL REFORMADO MIXTO DE METANO-BIOGAS

Tema: T7. Catálisis y energía.

E Poggio-Fraccari[1,2], F. Mariño[1], S. Molina[2], M. Cortés-Reyes[2], C. Herrera, M.A. Larrubia, L. Alemany[2]

1 Instituto de Tecnologías del Hidrogeno y Energías Sostenibles ITHES (UBA-CONICET), Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Pabellón de Industrias, Ciudad Universitaria, Buenos Aires, Argentina.

2 Tecnologías de Procesos Catalíticos (PROCAT), Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos s/n, 29071, Málaga, España.

eapoggio@fi.uba.ar, eduardopf@uma.es

Introducción

Debido a la creciente demanda de H_2 limpio surge la necesidad de aprovechar diversas fuentes de CH_4. Por este motivo, el gas natural pobre y el biogás (usualmente ambos con elevado contenido de CO_2) junto con vapor de agua, representan una alternativa de interés como alimentación a un reactor de reformado mixto, dado que se minimiza el impacto ambiental y el consumo de energía del proceso en contraste con el reformado húmedo tradicional. No obstante, la formación de coque en la superficie del catalizador y la presencia de compuestos de azufre en la corriente gaseosa son dos factores que limitan el desempeño del catalizador. Por este motivo es necesario desarrollar sólido activos y estables, preferentemente con buenas propiedades redox que favorezcan la eliminación de compuestos fuertemente adsorbidos mediante la oxidación de los mismos.

Experimental

El catalizador se obtuvo mediante coprecipitación homogénea de los nitratos de Zr y Ce mediante descomposición térmica de la urea ([Zr]/[Zr]+[Ce]=15%at.). El precursor fue filtrado, lavado, y secado antes de ser calcinado en mufla a 450ºC durante 5 horas, luego impregnado con nitrato de Ni y finalmente calcinado a 600ºC (5 %p/p de Ni). El área BET fue obtenida en un sorptómetro Micromeritics ASAP 2020, la capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) se determinó mediante pulsos de CO alternados con pulsos de aire a 400ºC en un aparato Micromeritics Autochem 2920. En este mismo equipo se determinó el área metálica de Ni a -80ºC mediante la adsorción con H_2. El estudio de adsorción fue llevado a cabo 330ºC en una celda Harrick. Se redujo la muestra a 330ºC en H_2 (50% en He), se purgó el sistema y se envió un salto escalón con caudal de 25 ml/min de CH_4 en He (2.000 ppm), se purgó nuevamente el sistema y se envió otro salto escalón con el mismo caudal total, 20.000 ppm de CO_2 en He. La T_{50} se obtuvo para el sólido en polvo en un reactor tubular de lecho fijo con un tiempo de contacto igual a 0,58 mg*min/ml, y una composición de entrada igual a 20%CH_4, 20%H_2O y N_2 como balance.

Resultados y Discusión

El catalizador presentó un área superficial moderada en concordancia con sólidos empleados por ambos grupos para las reacciones de reformado húmedo de metano, etanol, o DME a base de Ni/ceria o Ni promovido sobre alúmina. En trabajos previos se ha reportado el efecto benéfico de la adición del Zr sobre la ceria en propiedades texturales y redox. De hecho, el área metálica fue incrementada un 50% respecto de un sólido de Ni/ceria sin promotor. A su vez, se ha hallado un incremento en la concentración de vacancias de oxígeno en la red de fluorita mediante la inserción de Zr^{4+}, fenómeno que favorece la OSC, siendo prácticamente tres veces superior a la hallada para los sistemas catalíticos de Ni/CePr y Ni/CeLa. En línea con esta observación se halló una cantidad prácticamente nula de CH_4 adsorbida por el sólido durante los ensayos correspondientes, cuyo resultado fue una generación en simultáneo de CO_2 y CO, indicando que se emplearon oxígenos del solido para la oxidación del reactivo enviado. Por otro lado, el ensayo de adsorción de CO_2 mostró que el sólido posee una alta afinidad por el mismo, comportamiento usual de los materiales a base de ceria. Es importante destacar que el salto escalón de CO_2 produjo la liberación de una pequeña cantidad de CH_4, la cual podría haber sido ser generada por los grupos OH presentes en la superficie junto con el CO_2. La T_{50} resultó ser relativamente baja con un tiempo de contacto moderado, indicando que el sólido es activo.

Tabla 1- Propiedades texturales y redox del catalizador 5Ni/CeZr15

BET (m^2/g)	A_{Ni} (m^2/g)	OSC (μmol_{CO2}/g)	CH_4 Ads (μmol_{CH4}/g)	CO_2 Ads (μmol_{CO2}/g)	T_{50} (ºC)
60,3	2,46	351	≈ 0	495	570

Área BET, área metálica, OSC (400ºC), y capacidad de adsorción del catalizador (330ºC)

Conclusiones

En función de los resultados hallados para el sólido estudiado se pudo observar que éste posee una elevada capacidad redox y aceptable actividad catalítica, lo cual indica que será un buen candidato como catalizador para la reacción de reformado mixto de metano con tolerancia a la adsorción de coque y compuestos de azufre.

P-161

FUNCTIONALIZING MEDIUM-ENTROPY DOUBLE-LAYERED PEROVSKITE ELECTRODES WITH FE-NI-CO EXSOLVED NANOPARTICLES FOR CO_2 ELECTROLYSIS

Tema: T7. Catálisis y energía.

A. López-García[1*], S. Escolástico[1], L. Almar[1], A. B. Hungría[2], A. J. Carrillo[1], J. M. Serra[1]
1 Instituto de Tecnología Química (Universitat Politècnica de València – Consejo Superior de Investigaciones Científicas), Av. Los Naranjos, s/n, 46022 Valencia, Spain.
2. Departamento de Ciencia de Materiales, Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Universidad de Cádiz, Campus Río San Pedro, 11510 Puerto Real, Spain
** Autor que realizará la presentación.*

alopgar1@itq.upv.es

Large scale consumption of fossil fuels together with the increasing demand of energy production results in the current problematic of climate change. Due to the important correlation between global warming and increasing atmospheric concentrations of greenhouse gases (GHGs), like CO_2, it is imperative to develop a sustainable energy supply system based on renewable sources. In this context, solid oxide electrolytic cells (SOECs) are becoming a promising alternative as energy conversion devices. Owing to the seasonal nature of renewable energies such as solar or wind power, there is a need of an efficient energy conversion system. Therein lies the importance of SOECs: improving the performance of processes like direct electrolysis of CO_2 can play a critical role in the control of this greenhouse gas, thus overcoming the existing climate crisis.

SOEC electrode composition is being widely studied in order to resolve problems associated with the typical Ni-YSZ electrodes, like carbon deposition and sulfur poisoning. Mixed-conducting perovskite materials proved higher electrocatalytic activity for CO_2 reduction, especially iron-containing materials, such as $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_6$ double-layered perovskite systems. Isomorphic substitution of B-site cations appears to be an interesting strategy to improve the performance of this kind of electrodes. In addition, metallic nanoparticles (such as Ni) are normally deposited onto the electrode to improve the surface kinetic reactions. However, the elevated working temperatures of SOEC (~800 ºC) cause particle sintering that eventually leads to a decrease on the catalytic activity. In this respect, exsolution is emerging as a promising alternative to classical impregnation methods for catalysts preparation. This method allows the formation of metal nanoparticles (NPs) by applying reducing conditions at high temperatures. These nanoparticles are formed by the migration of metal cations from the bulk metal oxide to its surface, where they nucleate and grow as “socketed” nanoparticles. This “socketing” makes nanoparticles remain anchored to the surface of the original oxide support, improving their stability and preventing typical high-temperature sintering issues. In addition, this synthesis route allows for a better distribution of the nanoparticles, increasing the number of surface-active sites, thus boosting material’s catalytic performance. Therefore, metal oxides decorated with exsolved metallic nanoparticles become great candidates to their application as alternative cathodes for solid oxide electrolytic cells (SOECs).

In this work we studied the medium-entropy double perovskite system $Sr_xFeCo_{0.2}Ni_{0.2}Mn_{0.1}Mo_{0.5}O_6$ (x = 2.0, 1.9, 1.8) in order to prepare alternative cathodes for SOECs with enhanced electrocatalytic activity. B-site Fe substitution with Co and Ni leaded to Fe-Co-Ni triple alloyed nanoparticles with different metal compositions depending on the exsolution temperature (800, 700 and 600 ºC). This ternary-alloy was observed by means of HRSTEM, XRD and XPS. Importantly, we prove for the first time that the exsolved nanoparticle composition could be tuned by adjusting the reducing conditions. Namely, by increasing the exsolution temperature the Fe content in the alloy rises, whereas Ni and Co concentration remain stable. Variation of exsolution temperature also allowed control over NPs size: about 22, 11 and 9 nm, exsolved at 800, 700 y 600ºC 4 hours, respectively, for $Sr_2FeCo_{0.2}Ni_{0.2}Mn_{0.1}Mo_{0.5}O_6$. Finally, we studied the electrocatalytic activity of the perovskite electrodes functionalized with exsolved nanoparticles, paying special attention to the potential improvement generated by the alloy exsolution. The electrochemical performance was monitored by EIS under CO_2 electrolysis conditions, revealing the catalytic effects of Ni-Fe-Co nanoparticle exsolution. In summary, here we proved the possibility of obtaining ternary alloy nanoparticles that boost the electrocatalytic activity of SOEC electrodes. Our results show that nanoparticle size and composition can be easily adjusted by controlling the exsolution parameters, which have profound implications in their catalytic activity. These processing guidelines could find potential application in other relevant high temperature thermo and electrocatalytic processes for fuel production.

SECAT 2021 Nuevos Retos de la Catálisis en Química, Medio ambiente y Energía
VALENCIA
18-20 OCTUBRE 2021

P-162

REFORMADO DE ETANOL CON VAPOR DE AGUA MEDIANTE CATALIZADORES DE NÍQUEL SOPORTADOS EN ÓXIDOS DE CERIO Y SAMARIO

Tema: T7. Catálisis y energía.

C. Chirinos Chavez[1,2], S. Liu[2], L. Gómez-Sainero[2] y V. Cortés Corberán[1,*]
1 Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP), Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), 28049 Madrid
2 Departamento de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Madrid (UAM), Cantoblanco, 28049 Madrid
* ***vcortes@icp.csic.es***

1. Introducción.- El reformado de etanol (EtOH) con vapor es la vía que produce el mayor rendimiento de hidrógeno (6 mol H_2/mol EtOH), pero se ve complicado por reacciones secundarias que lo disminuyen y desactivan el catalizador. Entre los metales usados como fase activa el níquel destaca por su capacidad de romper enlaces C-C, bajo coste y su amplio uso en la industria. Su principal problema es la desactivación por depósito de carbón y sinterización y, por lo que se investiga la mejora de sus propiedades mediante el control de su interacción con el soporte, modificando la composición de éste con otros óxidos. El objetivo de este trabajo es estudiar el efecto de la adición de óxido de samario al soporte de catalizadores de níquel soportados en óxido de cerio en su comportamiento catalítico en dicha reacción.

2. Experimental.- Los soportes de óxidos mixtos con razones molares Ce:Sm = 9:1, 8:2 y 7:3 se sintetizaron a partir de $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ y $Sm(NO_3)_3{\cdot}6\ H_2O$. Los catalizadores se prepararon con razón molar Ni/Ce+Sm = 4/6 por impregnación a humedad incipiente a partir de $Ni(NO_3)_2{\cdot}6\ H_2O$, y se caracterizaron mediante isotermas de adsorción-desorción de N_2 (método BET), XRD, XPS y TEM. El comportamiento catalítico para reformado se ensayó en un reactor tubular de lecho fijo a 500 ºC, usando 100 mg de catalizador (0,25-0,45 mm), W/F = 0,12 g_{cat}.h/g EtOH y alimentación EtOH:H_2O:He = 2,9:17,3:79,8 (molar) Los catalizadores se pre-activaron con 10 % O_2 en He (100 cm^3N/min) a 500 ºC durante 1 hora. Reactivos y productos se analizaron en línea mediante cromatografía de gases.

3. Resultados.- Los difractogramas de los catalizadores frescos (Fig. 1) indican la presencia de las fases NiO y CeO_2, y los espectros XPS indican la presencia de Ni^{2+}, Sm^{3+} y Ce^{3+}, Ce^{4+} respectivamente. La ausencia de reflexiones del Sm_2O_3 parece indicar la formación de un óxido mixto de Ce-Sm. La intensidad de los picos de NiO disminuyó al aumentar la proporción de Sm_2O_3, lo que indicaría una disminución del tamaño de partícula y una mejor distribución superficial de la fase activa, lo que fue corroborado mediante XPS y TEM.
Los rendimientos a hidrógeno y productos carbonados disminuyeron con el tiempo de reacción en todos los casos (Fig. 2). El aumento de la proporción de samario aumentó la actividad inicial y el rendimiento a hidrógeno (que alcanza un 70% sobre Ni/7Ce3Sm) y disminuye la velocidad de desactivación. Esta mejora de la estabilidad es debida a la simultánea disminución del rendimiento de los productos precursores de carbón (etileno y acetona).

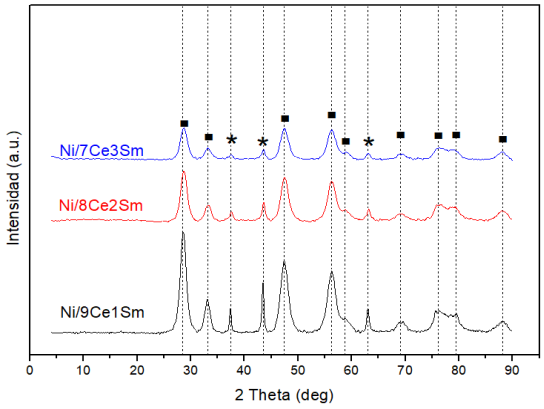


Figura 1. Difractogramas XRD de catalizadores frescos. Símbolos: ■ : CeO_2 , *: NiO.

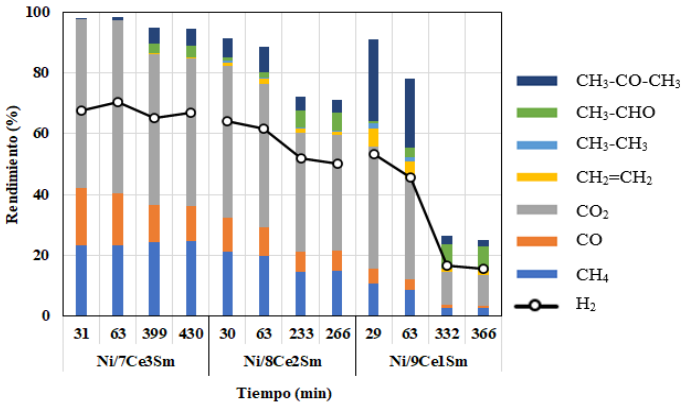


Figura 2. Evolución del rendimiento de los productos con el tiempo de reacción en reformado de etanol con vapor a 500ºC.

4. Conclusiones.- La incorporación de cantidades crecientes de Sm_2O_3 al CeO_2 del soporte mejora el desempeño de los catalizadores de níquel para reformado de etanol con vapor, mejorando su actividad inicial, el rendimiento a hidrógeno y la estabilidad frente a la desactivación, gracias a una mejor dispersión de la fase metálica y a la disminución de la formación de precursores de carbón causada por dicha mejor dispersión.

Agradecimientos – Los autores agradecen la financiación del MICINN mediante el proyecto RTI2018-101604-B-I00**.**

P-163

MENACE-CO_2: METAL NANOCLUSTERS FOR ELECTROCATALYTIC CO_2 CONVERSION.

Tema: T7. Catálisis y energía.

S. Goberna-Ferrón[1], H. García[1]
1 Instituto Universitario de Tecnologia Quimica (CSIC-UPV), Universitat Politecnica de Valencia, Av. De los Naranjos s/n, 46022 Valencia, Spain.
sgobernaferron@gmail.com

Combatting the menace of global warming requires solutions to recycle carbon dioxide (CO_2). Electrochemical (EC) CO_2 reduction reactions (CO_2RR) could potentially solve this problem by the storage of energy from renewable sources in the form of chemical energy in fuels or value-added chemicals in a sustainable manner. However, CO_2 is a highly stable molecule and catalysts are needed to overcome its kinetically sluggish reduction. Despite the considerable progress in the design of metallic nanoparticle (NP) catalysts, the polydispersity of conventional NPs limits the fundamental understanding of structure-activity relationships, which remains the bottleneck for further catalyst development. To overcome this problem, we have recently started the MENACE-CO_2 project; that proposes the utilization of a novel class of catalysts that lie in the transition regime between small molecules and NPs: Atomically precise ligand-protected metal nanoclusters (MNCs) (**Figure 1**). Contrary to NPs, MNCs are monodisperse particles with a defined composition that can be structurally characterized at the atomic level.

The aim of this project is to develop the full potential of MNCs for catalytic EC CO_2RR i) by studying MNC structure-activity relationships, including size, protecting ligands and metal composition; ii) by tuning their catalytic performance, modifying MNCs with molecular metal-oxides to enhance CO_2 adsorption; and iii) by their immobilization into nanocarbon materials, improving catalyst stability and performance due to the synergy between the support substrate and supported catalyst.

In this communication we will illustrate the main objectives of this newly started project together with our preliminary results.

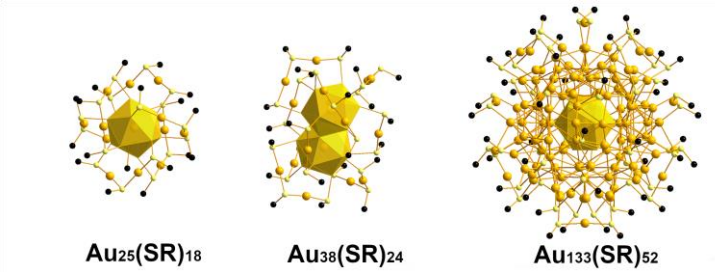


Figure 1. Examples of ligand protected gold NCs. Yellow: Au; light yellow: S; black: C. Carbon tails omitted for clarity.

This project has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under the Marie Sklodowska-Curie grant agreement No 894270.

P-164

INFLUENCIA DEL SOPORTE EN EL COMPORTAMIENTO DE CATALIZADORES DE NI SOPORTADO DURANTE EL REFORMADO CON VAPOR DE AGUA DE BIOETANOL

Tema: T7. Catálisis y energía.

A. Miralles-Martínez[1], J.F. Da Costa-Serra[1], C. Jiménez-Borja[2], A. Nieto[2], M.A. Vega[2], E. Alcolea[2], A. Chica[1,*]

[1]Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los naranjos s/n, Valencia 46022, España
[2]Departamento de Desarrollo de Producto. División de Transferencia de Calor. TECNICAS REUNIDAS S.A. Madrid. España

*achica@itq.upv.es

La satisfacción de las necesidades energéticas futuras junto a la preservación del medioambiente supone un importante reto tecnológico para nuestra sociedad, cuyo sistema energético actual se basa en el uso de fuentes de energía fósiles, altamente contaminantes. Una posible solución pasaría por el empleo de hidrógeno como alternativa energética. No obstante, resultará de crucial importancia desarrollar tecnologías que permitan su obtención de manera sostenible. Así, por ejemplo, una excelente alternativa sería utilizar fuentes de energía renovables como la biomasa y sus derivados (p.e. bioetanol). El bioetanol podría ser una excelente opción para producir hidrógeno a través del reformado con vapor de agua por los beneficios ambientales que conlleva. Este proceso depende en gran medida del catalizador empleado (centro activo y soporte), y de las condiciones de reacción. El papel del soporte resulta crítico, ya que permite incrementar la dispersión del centro activo, mejorando considerablemente su actividad catalítica. Así pues, en este trabajo, que se ha realizado dentro del proyecto Shine-Fleet, se ha explorado la actividad, selectividad y estabilidad de catalizadores de Ni (15 % p/p) soportado. Concretamente, se ha estudiado la influencia de dos tipos de soportes (sepiolita natural e hidróxidos dobles laminares Al-Zn) en los que el Ni ha sido incorporado utilizando dos metodologías diferentes: coprecipitación e impregnación húmeda a volumen de poro).

La caracterización de estos materiales por DRX, TG, área BET, TPR, análisis elemental y TEM, ha permitido establecer importantes relaciones entre sus propiedades fisicoquímicas y los resultados catalíticos que se muestran en la Tabla 1, donde se puede observar que ambos catalizadores convierten por completo el bioetanol alimentado en el rango de temperaturas estudiado (400-600 ºC). Las diferencias más importantes se encuentran a nivel de selectividad a productos y estabilidad. Concretamente, los catalizadores basados en HDL presentan altas producciones de hidrógeno y bajas producciones de metano, especialmente a alta temperatura (600ºC). Del mismo modo, este catalizador muestra una mayor estabilidad, como se deduce de la comparación de los resultados de actividad obtenidos al principio (Tabla 1, 400ºC) y final (Tabla 1, 400RºC) del barrido experimental de temperaturas. La explicación a estos resultados parece estar relacionada con la propia naturaleza de los soportes que estarían interaccionando de manera diferente con las partículas metálicas de Ni soportado, favoreciendo su dispersión y evitando su sinterización durante la reacción de reformado.

Tabla 1 – Variación de la conversión de bioetanol y selectividad a productos de reacción con la temperatura de reacción. Condiciones de reacción: presión atmosférica, GHSV 4700 h^{-1} y H2O/EtOH de 13.

Catalizador	T. (º C)	Conv. mol %	Sel.,H_2 mol %	Sel.,CH_4 mol %	Sel.,CO mol %	Sel., O_2 mol %	Sel., C_2H_4 mol %	Sel., C_2H_4O mol %
Ni-Sep	400	100	68	11,11	0,32	20,88	0,07	0,12
	500	100	73	3,08	2,11	21,70	0,03	0,00
	600	100	73	1,68	4,00	21,69	0,00	0,00
	400R	93	56	14,11	18,98	8,99	0,21	1,92
Ni-HDL	400	100	66	9,29	0,08	24,85	0,00	0,00
	500	100	75	1,55	2,10	21,16	0,02	0,00
	600	100	76	0,19	3,15	20,60	0,00	0,00
	400R	100	65	12,19	0,33	21,76	0,00	0,00

P-167

OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE LA DESCOMPOSICIÓN DEL ÁCIDO FÓRMICO CATALIZADA POR PD/MWCNT-C_3N_4

Tema: T7. Catálisis y energía.

M. Navlani-García[1*], D. Salinas-Torres[2], F. D. Vázquez-Álvarez[1], D. Cazorla-Amorós[1]
1 Departamento de Química Inorgánica e Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante, Apartado 99, Alicante, E-03080, España.
2 Departamento de Química Física e Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante, Apartado 99, Alicante, E-03080, España.
miriam.navlani@ua.es

El hidrógeno es una alternativa prometedora a los vectores energéticos convencionales basados en combustibles fósiles. Sin embargo, su uso está limitado por problemas relacionados con su almacenamiento y transporte. Existen numerosas moléculas empleadas para el almacenamiento químico de hidrógeno y, entre ellas, el ácido fórmico (HCOOH) es una opción muy prometedora, tanto por sus propiedades como por su elevado contenido en hidrógeno (43.8 g H_2 kg^{-1} y 52 g H_2 L^{-1}). Según estudios previos, los catalizadores de Pd son los más activos para producir hidrógeno a partir de la reacción de deshidrogenación del ácido fórmico. Asimismo, el soporte juega un papel primordial en el comportamiento catalítico, observándose que la presencia de grupos nitrogenados contribuye significativamente a la mejora de la actividad catalítica. En este estudio, se han preparado catalizadores basados en nanopartículas (NPs) de Pd y soportes híbridos formados por nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) y nitruro de carbono (C_3N_4) en diferentes proporciones (Pd/MWCNT-C_3N_4(X), siendo X el porcentaje en peso de C_3N_4 en las muestras). Asimismo, se prepararon también catalizadores de Pd soportados sobre MWCNT y C_3N_4 (Pd/MWCNT y Pd/C_3N_4, respectivamente), los cuales sirvieron como muestras de referencia. Los resultados del análisis elemental confirmaron que los catalizadores tenían contenidos de C_3N_4 de entre 16.3 y 63.1 wt. %, mientras que según los datos de ICP, el contenido de Pd era cercano al 1 wt. % en todos los casos. Los resultados de caracterización mediante TEM pusieron de manifiesto que el tamaño medio de las nanopartículas de Pd dependía de la composición de los soportes, consiguiendo un mayor control en el caso de los catalizadores basados en soportes híbridos (Pd/MWCNT-C_3N_4(X), tamaño medio desde 1.6 hasta 2.4 nm, según el contenido de C_3N_4), que para los soportes basados en los componentes individuales (4 y 6 nm para Pd/MWCNT y Pd/C_3N_4, respectivamente). La Figura 1 muestra los resultados de los perfiles de evolución de los gases generados a partir de la descomposición del ácido fórmico en fase líquida (a) y los valores de TOF iniciales frente el tamaño de las NPs (b) para todos los catalizadores estudiados.

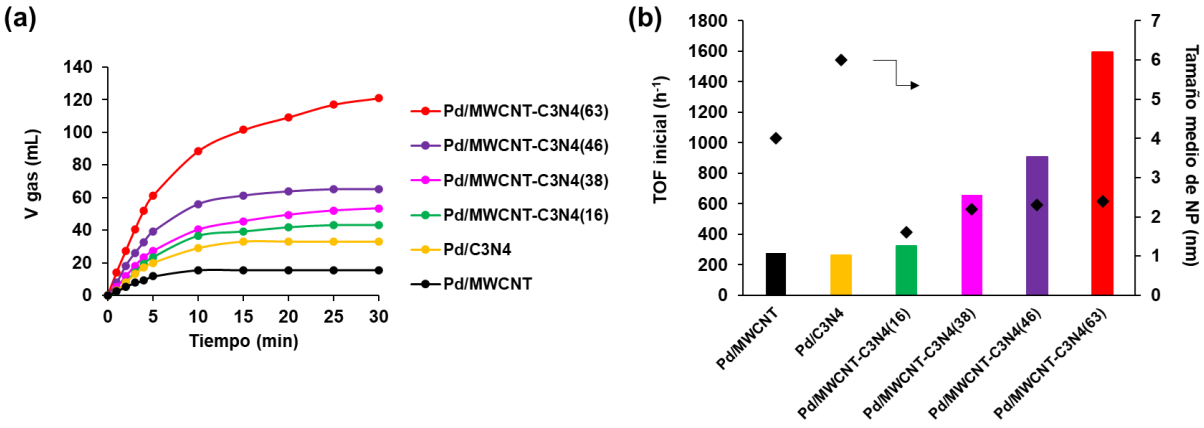


Figura 1. (a) Perfiles de evolución de los gases generados a partir de la descomposición del ácido fórmico; (b) Valores de TOF inicial en función del tamaño de las NPs de Pd.

La incorporación de C_3N_4 en catalizadores basados en NPs de Pd soportados en materiales híbridos MWCNT-C_3N_4 resulta en actividades catalíticas muy prometedoras para la reacción de descomposición del ácido fórmico, lo cual se debe a la presencia de grupos nitrogenados que, no sólo favorecen la formación de nanopartículas de Pd de tamaño controlado, sino que también aumentan la concentración local de ácido fórmico en la superficie del catalizador.

Agradecimientos
Este trabajo ha sido financiado por el MICINN, FEDER (RTI2018-095291-B-I00) y la Generalitat Valenciana (PROMETEOII/2018/076). MNG agradece a la Generalitat Valenciana y al programa Plan GenT (CDEIGENT/2018/027) por el contrato postdoctoral.

P-168

MAGNETRON SPUTTERING Y ELECTRÓLISIS HÍBRIDA, UNA SOLUCIÓN COMPETITIVA PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO VERDE

Tema: T7. Catálisis y energía.

E. López-Fernández[1,2], C. G. Sacedón[1], J. Gil-Rostra[2], A. R. González-Elipe[2], F. Yubero[2], A. de Lucas-Consuegra[1]

1 Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas, Universidad de Castilla-La Mancha, Avda. Camilo José Cela 12, 13071, Ciudad Real, España.

2 Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, CSIC-Univ. Sevilla, Avda. Américo Vespucio 49, 41092, Sevilla, España.

ester.lfernandez@uclm.es

La electrólisis del agua asociada con el uso de fuentes de energía renovables se considera una alternativa económica y medioambientalmente favorable para la obtención de hidrógeno. La etapa limitante del proceso es la semirreacción en el ánodo, ya que presenta mayores sobrepotenciales. Por otro lado, el proceso de reformado electroquímico de alcoholes es un método prometedor para la producción de H_2, disminuyendo el requerimiento energético, ya que parte de la energía requerida se proporciona a través de la propia molécula orgánica. En el sentido de combinar ambos procesos surge el concepto de electrólisis híbrida de alcohol-agua. Por otro lado, la viabilidad técnica y económica de estos procesos depende del tipo y cantidad de material de los electrodos, así como de un control estricto de su microestructura, entre otros puntos críticos. En este trabajo se han preparado catalizadores anódicos mediante la técnica de *magnetron sputtering* que supera las limitaciones técnicas y de generación de residuos de los procedimientos tradicionales por vía húmeda. Esta técnica, en configuración de ángulo oblicuo (MS-OAD), permite la reducción del contenido metálico y la fabricación de estructuras muy porosas, favoreciendo el buen funcionamiento de los electrodos en este tipo de aplicaciones.

En este estudio se han preparado electrodos de níquel y níquel-hierro mediante la técnica de *magnetron sputtering* para ser usados en procesos de electrólisis de agua pura y en electrólisis híbrida de etanol-agua (electrólisis simultánea de agua y etanol). De este modo, se han optimizado diferentes parámetros de fabricación de electrodos y parámetros operacionales con el fin de maximizar el rendimiento del proceso. Estos estudios se han realizado tanto en configuración de semicelda electroquímica como en configuración de celda de electrólisis completa empleando membranas de intercambio aniónico (AEM). La Figura 1 a) muestra una micrografía SEM (*Scanning Electron Microscopy*) donde se puede observar la gran porosidad obtenida en un electrodo de níquel preparado mediante MS-OAD. El estado químico de la superficie de los electrodos se estudió mediante XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) tanto antes como después de su uso en semicelda electroquímica. Se pudo observar como la contribución del Ni^0 desapareció una vez que se ha testeado el electrodo, quedándose la superficie completamente oxidada. Una vez realizado el estudio previo en semicelda electroquímica, así como una exhaustiva caracterización, se escala a celda completa de electrólisis tipo AEM. En la Figura 1 b) se observa que el voltaje requerido para la electrólisis híbrida es más pequeño que para la electrólisis de agua pura en los diferentes valores de densidad de corriente. Así, con la electrólisis híbrida se ha conseguido reducir en un 10 % el consumo energético de la producción de hidrógeno si comparamos con la electrólisis de agua tradicional. De este modo, la configuración desarrollada en este estudio, basada en electrodos de bajo coste económico, permite la producción de Hidrógeno verde con bajos consumos energéticos a partir de electrólisis híbrida en las que podría emplearse bioalcoholes ligeros en sustitución del etanol.

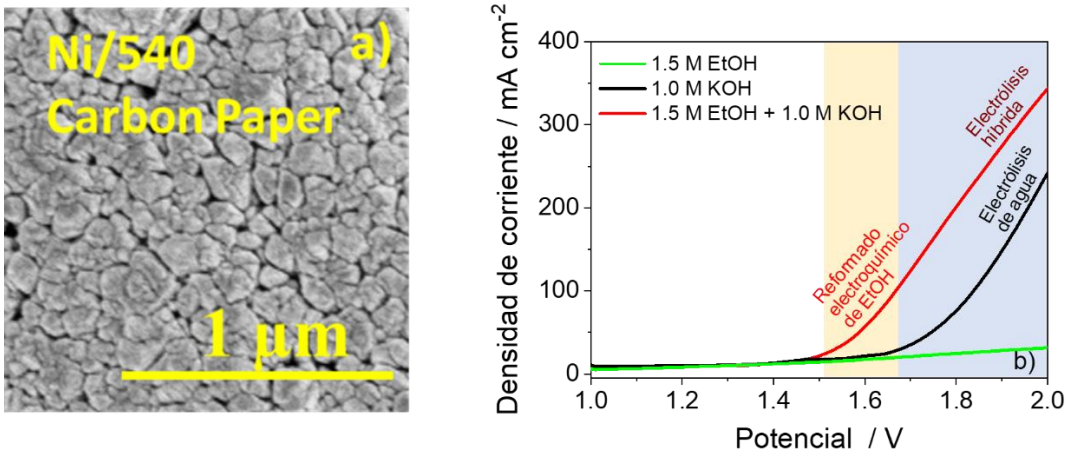


Figura 1-a) Micrografía SEM de un electrodo de Ni; b) Densidad de corriente vs. potencial para electrólisis de agua y electrólisis híbrida de etanol-agua en una celda compuesta por dos electrodos de Ni como ánodo y cátodo.

P-169

USO DE COMPOSITES PT/TIO$_2$/MCH PARA LA PRODUCCIÓN DE H_2 MEDIANTE FOTOREFORMADO DE GLICEROL

Tema: T7. Catálisis y energía.

J. C. Escamilla-Mejía[1], J. Hidalgo-Carrillo[1], F. J. López-Tenllado[1], M. C. Herrera-Beurnio, J. Martín-Gomez[1], A. Marinas[1], F. J. Urbano[1]
[1]Departamento de Química Orgánica, Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica (IUNAN), Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, E-14071 Córdoba, España
E-mail: go2esmej@uco.es

El hidrógeno verde puede ser producido a partir de composites TiO_2/carbón mesoporoso (MCH) en reacciones de reformado fotocatalítico de compuestos orgánicos oxigenados como el glicerol. Diversos estudios muestran que este tipo de fotocatalizadores utilizados en la producción de hidrógeno aumentan su actividad catalítica cuando se combinan con metales (Pt, Cu, Co) y no metales (B, C, N, S) debido a mejoras en el semiconductor como: (a) el rango de absorción de luz en el espectro visible, (b) los potenciales redox de los metales disminuyen la rápida recombinación pares electrón-hueco (e-/h+) y (c) la formación de composites con materiales carbonosos aumenta la superficie activa del semiconductor y además presenta un importante efecto fotosensibilizador que disminuye el valor de la banda prohibida del semiconductor y su capacidad para funcionar como trampa de los electrones fotoinducidos del par electrón-hueco. El presente trabajo de investigación estudia la influencia del Pt fotodepositado sobre composites TiO_2/MCH sintetizados mediante sol-gel asistida por ultrasonido en la producción de hidrógeno mediante foto-reformado de glicerol.
Los estudios mediante XRF e ICP-MS mostraron una incorporación del TiO_2 y Pt cercana a los valores nominales (25% y 0,5% en peso, respectivamente). El sistema Pt/TiO_2 de referencia presenta una superficie específica de 63 m^2/g mientras que los sistemas Pt/TiO_2/MCH presentan superficies específicas en el intervalo 260-173 m^2/g. Los estudios de XRD y Raman evidenciaron que el TiO_2 en los composites se encuentra en fase anatasa y el Pt se depositó como pequeñas partículas distribuidas de manera homogénea en su superficie. Los espectros UV-Vis mostraron que el TiO_2 P25 no presenta absorbancia por encima de los 390 nm (Eg = 3.18 eV), mientras que la presencia del carbón en los composites provoca un desplazamiento de la absorción hacia el visible.
En lo que se refiere a la actividad fotocatalítica, a igualdad de peso de catalizador (Tabla 1), la incorporación de platino a los sistemas de TiO_2 aumenta notablemente la producción de hidrógeno, del orden de 6 a 13 veces. Si los resultados se expresan por gramo de TiO_2 (Figura 1), los nanocomposites de carbón presentan el doble de actividad que el sistema Pt/TiO_2 y alrededor de 25 veces más que el P25 de referencia. Asimismo, se observa que la calcinación en atmósfera de N_2 conduce a mejores resultados (alrededor de un 15% más) que el tratamiento al aire, lo que puede relacionarse con la variación de grupos superficiales en el carbón activo. La alta actividad de los fotocatalizadores de Pt/TiO_2/MCH, puede explicarse por una óptima composición en TiO_2 y Pt, que se traduce en una mayor capacidad de absorción de la luz y una mayor eficiencia del par e^-/h^+ formado, cuya separación de carga se ve favorecida por la presencia del material carbonoso.

Figura 1. Producción de hidrógeno.
Los valores acumulados de H_2 se expresan en µmol de H_2 por gramo de TiO_2 a las 6 horas

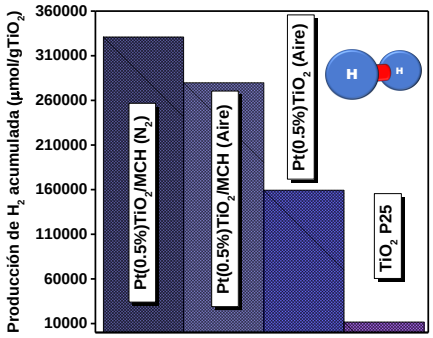


Tabla 1. Fotocatalizadores empleados en reacciones de fotoreformado de glicerol. Composición química y valores de velocidad de producción de hidrógeno a las 6 horas de reacción.

Fotocatalizador	S_{BET} m^2/g	[a] Pt %p/p	[b] TiO_2 %p/p	[c] Velocidad de producción de H_2 µmol/gcat*h
Pt(0.5%)TiO_2 (Aire)	63	0,44	99	26.276
Pt(0.5%)TiO_2/MCH (Aire)	205	0,50	29	13.516
Pt(0.5%)TiO_2/MCH (N_2)	173	0,47	22	11.849
Pt(0.5%)/MCH (Aire)	260	0,47		797
TiO_2 P25	56		100	1.926

[a] XRF, [b] ICP-MS, [c] Detección MS; uso de reactor de 190 ml (cuarzo), lámpara de Hg (UV 125 W) y 0,0325 gcat en 65 ml de glicerol al 10% en agua.

Agradecimientos
Los autores agradecen la financiación al MINECO (ref. ENE2016-81013-R (AEI/FEDER, EU)) y MICIIN (Proyecto ref. PID2019-104953RB-100), la Junta de Andalucía y FEDER (UCO-FEDER 1264113-R y P18-RT-4822). J.C.E.M. agradece el contrato de investigación (Proyecto ref. PID2019-104953RB-100), la beca doctoral otorgada por Fundación Carolina, Secretaría de Relaciones Exteriores de México y Universidad de Córdoba.

P-170

SÍNTESIS DE CATALIZADORES DE TIO_2/C_3N_4 PARA LA FOTOPRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

Tema: T7. Catálisis y energía.

M.C. Herrera-Beurnio, F.J. López-Tenllado, J. Hidalgo-Carrillo, J.C. Escamilla-Mejía, F.J. Urbano, A. Marinas

Departamento de Química Orgánica, Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica (IUNAN), Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, Córdoba, E-14071, España.

b52hebem@uco.es

La producción fotocatalítica de hidrógeno con luz visible se ha convertido en uno de los principales objetivos de la Química Sostenible para reducir el impacto que tiene el sistema energético en el medioambiente. El TiO_2 es un fotocatalizador muy utilizado en este campo debido a su biocompatibilidad, fotoestabilidad y eficiencia. Sin embargo, presenta una rápida recombinación del par electrón-hueco y un elevado band-gap (3,2 eV) que limita su uso en fotocatálisis, y en concreto con radiación solar. Para solventar este problema, diversos estudios han dopado los materiales de TiO_2 con metales y no metales o han formado heterouniones con otros semiconductores para ralentizar la recombinación del par electrón-hueco y ampliar el espectro de absorción en la región solar por acción de ambos semiconductores. En este sentido, en el presente trabajo se propone la síntesis de composites de TiO_2 y C_3N_4 que participen en la producción de hidrógeno en presencia de tres agentes de sacrificio: glicerol, etanol y trietanolamina.

Se prepararon fotocatalizadores binarios de TiO_2/C_3N_4 a partir de P25, dióxido de titanio comercial de la casa Evonik, y melamina, precursor del C_3N_4, en relación de masa 2,5 (Melamina/TiO_2) en agua destilada. Los sólidos obtenidos, tras secar a 80°C durante toda la noche, fueron calcinados a 550°C con distintas rampas de calcinación para identificar las condiciones de síntesis más adecuadas: durante 3h en un sistema semicerrado; durante 1h en un sistema semicerrado; y durante 1h en un sistema semicerrado seguida de 2h adicionales a la misma temperatura en un flujo inerte de N_2.

Los estudios realizados mediante espectroscopia UV-Vis, mostraron el desplazamiento de la absorción del TiO_2 hacia el visible con la introducción del C_3N_4 (Figura 1). Así, el desplazamiento al visible es especialmente reseñable para el composite calcinado a 550°C en aire durante 1 hora, seguido de 2 horas adicionales en atmósfera de nitrógeno. Por otro lado, la calcinación en aire durante largos periodos de tiempo (3 horas) conduce a composites con un menor desplazamiento de la absorción hacia el visible.

La actividad fotocatalítica de los catalizadores fue probada en reacciones de fotorreformado de 3h de duración en dos reactores (irradiados con un simulador solar y radiación LED a 450 nm) usando suspensiones de 1 $g \cdot L^{-1}$ de catalizador con soluciones al 10% (v/v) de glicerol (Gly), etanol (EtOH) y trietanolamina (TEA), y en atmósfera inerte de argón. La eficiencia fotocatalítica de los composites de TiO_2/C_3N_4 se muestra en la Tabla 1. Se observa que el catalizador con una mayor eficiencia fotocatalítica es el obtenido con una etapa de calcinación de 1h a 550°C usando trietanolamina como agente de sacrificio. Para este mismo sistema, la actividad mostrada con el simulador solar casi duplica la obtenida con radiación LED a 450 nm, probablemente debido al desplazamiento hacia el visible del rango de absorción de este catalizador. Para evaluar el efecto de la incorporación de platino en la actividad fotocatalítica, se adicionó ácido cloroplatínico (1%Pt p/p) al medio de reacción antes del inicio de la reacción fotocatalítica y se obtuvo un notable incremento de la producción de hidrógeno hasta los 207 µmol/h·gcat (C_3N_4 550°C 1h, TEA).

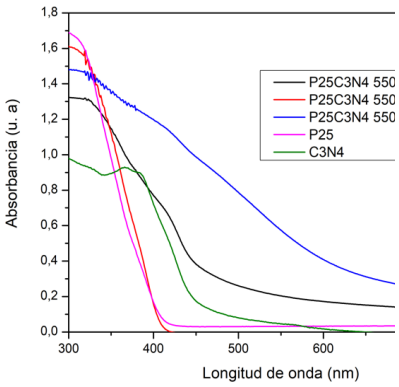


Figura 1. Espectro UV-Vis de los catalizadores.

Tabla 1- Fotoproducción de hidrógeno de los composites de $P25/C_3N_4$ tras irradiación con simulador solar y a 450 nm empleando como agentes de sacrificio glicerol (Gly), etanol (EtOH) y trietanolamina (TEA).

Catalizador	Producción de hidrógeno (µmol/h·g_{cat})				
	Gly		EtOH		T
	Solar	450nm	Solar	450nm	Solar
$P25/C_3N_4$ 550°C 3h	-	0,00	-	2,15	-
$P25/C_3N_4$ 550°C 1h	0,63	0,48	1,34	0,64	7,07
$P25/C_3N_4$ 550°C 2h N_2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Agradecimientos
Los autores agradecen la financiación del MICIIN (PID2019-104953RB-I00), Junta de Andalucía y FEDER (P18-RT-4822 y UCO-FEDER 1264113-R).

P-171

BIOCOMBUSTIBLES A PARTIR DE ACEITES VEGETALES Y ABE (ACETONA/BUTANOL/ETANOL) Y SU APLICACIÓN EN MEZCLAS CON DIÉSEL: RENDIMIENTO Y EMISIONES EN UN MOTOR DIÉSEL

Tema: T7. Catálisis y energía.

L. Aguado-Deblas*, R. Estévez, C. Noguero, D. Luna, F. M. Bautista
Departamento de Química Orgánica, Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica (IUNAN), Universidad de Córdoba, Campus de Excelencia Internacional Agroalimentario CeiA3 Edificio Marie Curie, E14014 Córdoba (España).
**aguadolaura8@gmail.com*

El bio-butanol, obtenido mediante un proceso conocido como fermentación ABE (acetona-butanol-etanol), ha demostrado ser un biocombustible alternativo potencial en motores de combustión interna. Sin embargo, los altos costos y el consumo extra de energía requeridos en el proceso de recuperación de bio-butanol a partir de la mezcla ABE, han obstaculizado su aplicación a gran escala. En base a esto, en esta investigación se evalúa el uso de la mezcla ABE como biocombustible alternativo para su uso en mezclas triples con biocombustibles de segunda generación, como son el aceite de ricino o el aceite de girasol usado, y diésel. De esta forma, se incrementarían las posibilidades económicas para la aplicación de aceites vegetales puros como biocombustibles, logrando además un alto nivel de sustitución de combustibles fósiles. En primer lugar, las diferentes mezclas dobles aceite vegetal/ABE fueron preparadas siguiendo los criterios de viscosidad establecidos por la Normativa Europea (EN 590). A continuación, estos biocombustibles fueron estudiados en mezclas triples con diésel fósil, evaluando importantes propiedades físico-químicas como la viscosidad cinemática, la densidad, las propiedades de flujo en frío (punto de nube y punto de fluidez), el valor calorífico y el número de cetano. En segundo lugar, se analizó el rendimiento, consumo y emisiones (opacidad, CO, CO_2 y NO_x) de un motor diésel convencional alimentado con las mezclas triples diésel/ABE/aceite vegetal. Los resultados muestran que, independientemente del aceite vegetal empleado, se obtienen excelentes valores de potencia generada, muy similares a los del diésel fósil, a cambio de un consumo de combustible ligeramente superior. Además, una combustión mejorada por la presencia de oxígeno condujo a una notable reducción de las emisiones de hollín y NO_x, en comparación con las generadas por el diésel fósil. Las emisiones de CO_2 disminuyeron en algunos casos, especialmente para las mezclas triples que contienen aceite de girasol. Sin embargo, las emisiones de CO aumentaron con la incorporación de biocombustible. Es destacable cómo los biocombustibles puros, formados exclusivamente por la mezcla ABE y un aceite vegetal, dieron lugar a un buen rendimiento del motor y las más bajas emisiones de hollín. El uso de la mezcla ABE permite reducir la alta viscosidad de los aceites vegetales a los valores establecidos por la EN 590 (2.0-4.5 cSt) y, además, logra una mejora de las propiedades de flujo en frío con respecto al diésel fósil, lo que se traduce en un mejor comportamiento del motor en climas frío. En conclusión, la estrategia consistente en mezclar aceites vegetales no destinados al consumo humano con compuestos renovables de baja viscosidad, como la mezcla ABE, es una efectiva manera para obtener altos niveles de sustitución de combustibles fósiles, manteniendo un buen rendimiento del motor y reduciendo la emisión de gases contaminantes. El uso de estos nuevos biocombustibles es una alternativa económicamente más viable que otros biocombustibles, como el biodiésel, ya que se eliminan los costos energéticos y económicos asociados a los tratamientos químicos de los aceites vegetales y a la recuperación de bio-butanol de la mezcla ABE. Además, estos biocombustibles podrían ser aplicados en la flota de vehículos actualmente en circulación, evitando modificaciones mecánicas del motor.

Figura 1- Esquema de la metodología experimental empleada.

Agradecimientos: MICINN (PID2019-104953RB-I00); Junta de Andalucía y FEDER (P18-RT-4822); UCO-FEDER (1264113-R). L. Aguado-Deblas y R. Estévez agradecen a la Junta de Andalucía los contratos asociados al Proyecto P18-RT-4822.

P-172

OPERATING CONDITIONS OF WASTES FROM WINE-MAKING PROCESS FOR DIGESTION IN CONICAL SPOUTED BEDS

Tema: T7. Catálisis y energía.

M.J. San José, S. Alvarez, R. López
Departamento de Ingeniería Química, Universidad del País Vasco UPV/EHU, Bilbao, 48080, Spain.
mariajose.sanjose@ehu.es

El sector vinícola genera una gran cantidad de residuos orgánicos susceptible de valoración energética como orujo de pieles y raspones obtenidos después de la extracción del mosto; lías precipitados generados en el proceso de clarificación de la fermentación y maduración del vino y vinazas obtenidas de los lodos de aguas de lavado y de lodos de depuradora.

El tratamiento térmico de combustibles renovables permite aumentar el valor añadido de estos residuos por valorización energética. La combustión incompleta de biomasa puede dar lugar a la emisión de contaminantes medio ambientales CO, CH_4, hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs), y compuestos orgánicos volátiles y semi-volátiles (VOCs). Los catalizadores basados en metales nobles como Pt y Pd han demostrado altas actividades en la eliminación de VOCs de los gases de combustión a baja temperatura.

En este trabajo se ha llevado a cabo la combustión catalítica de residuos de la industria vinícola, hollejos y raspones, en un combustor spouted bed cónico a 550 ºC utilizando aire y catalizador de Pd/Al_2O_3, en el régimen de spouted bed, que se alcanza para un caudal de aire superior al estequiométrico. Se ha calculado la eficacia de la combustión a partir de la concentración de CO_2 y CO (% volumen) en la corriente de salida monitorizado con el analizador de gases Testo 350.

Se ha demostrado en trabajos anteriores que la tecnología de Spouted Bed en contactores cónicos es adecuada para el contacto gas-sólido de partículas gruesas, de textura irregular o adherentes o con un amplio intervalo de tamaño de partícula, debido al vigoroso movimiento del sólido que impide la aglomeración de partículas, evita la segregación y proporciona un alto grado de turbulencia en el lecho. Este tipo de combustor es de más fácil construcción y operación que otros sistemas empleados en la valorización energética de residuos, como lecho móvil, horno rotatorio o lecho fluidizado, y no es necesaria la utilización de material inerte, además de presentar alta transferencia de materia y de energía. Se ha aplicado satisfactoriamente en la de combustión catalítica de residuos agrícolas de la industria vinícola (sarmientos).

El tratamiento térmico se ha realizado en un equipo experimental, Figura 1, que consta de una soplante, dos ciclones de alta eficacia, un precalentador eléctrico a la entrada del combustor y dos termopares. El combustor cónico está fabricado en acero inoxidable AISI-310S, y está aislado externamente para reducir las pérdidas de calor. Presenta un ángulo de 36º, diámetro de la base de 0.03 m y relación del diámetro de entrada del aire al diámetro de la base del combustor, D_0/D_i, 1/2, 2/3 y 1. La biomasa consiste en residuos de la Industria vinícola, hollejos y raspones, obtenidos durante el prensado de la uva en la obtención del mosto, Figura 1. Estos residuos tienen una densidad de 1050 kg/m^3, diámetro de partícula medi[illegible] 3 y 7 mm y un contenido de humedad de 125 % (base seca) determinado me[illegible]tro Mettler Toledo HB43-S Halogen.

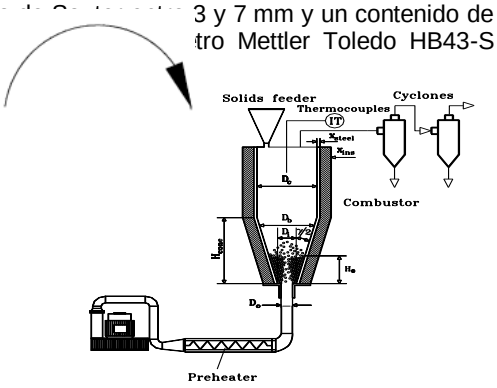


Figura 1 Equipo experimental de combustor spouted bed cónico y lecho de residuos (hollejos y raspones)

Se han obtenido experimentalmente los regímenes de operación de lechos de mezcla de partículas de hollejos y raspones en diferentes condiciones experimentales. La tecnología Spouted bed en geometría cónica es factible para la valorización de los residuos hollejos y raspones de la producción de vino mediante un proceso de combustión catalítica a 550 ºC (catalizador Pd/Al_2O_3) en el régimen de spouted bed. La eficacia de combustión obtenida ha sido igual o superior al 80% en todas las condiciones experimentales estudiadas, considerando limpia esta tecnología de spouted bed cónico, con baja emisión de gases de hidrocarburos y de producción de cenizas.

Agradecimientos
Al Ministerio de Ciencia por la financiación, y a la Unión Europea por la co-financiación con fondos FEDER del Proyecto CTQ2017-89199-P

P-173

CATALIZADORES DE NÍQUEL SOPORTADOS SOBRE HAP PARA LA METANACIÓN DE CO_2: ESTUDIO DEL EFECTO PROMOTOR DEL OXIDO DE LANTANO

Tema: T7. Catálisis y energía.

Z. Boukha, A. Bermejo-López, B. Pereda-Ayo, J.A. González-Marcos, 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 UPV/EHU, Apartado de Correos 644, E-48080, Leíoa, España
zouhair.boukha@ehu.eus

Resumen

En la presente contribución se estudia la actividad de los catalizadores Ni/La(x)/HAP en la metanación de CO_2. Los catalizadores fueron caracterizados mediante la aplicación de las técnicas BET, TPR, DRX, TEM, DTP-CO_2 y XPS.

Con referencia a la muestra monometálica (Ni/La-(0)), los resultados obtenidos muestran un escaso cambio en las propiedades texturales en las muestras promovidas con La (Tabla 1). Los datos de DRX refuerzan estas suposiciones, ya que las muestras promovidas con La no muestran una significativa alteración de las propiedades estructurales del soporte. También, se ha confirmado que el pre-tratamiento empleado (flujo de 20%H_2/He a 500 ºC) para la activación de los catalizadores conduce a una completa reducción de las fases de Ni soportadas, obteniéndose partículas de níquel metálico de unos tamaños comprendidos entre 13,7-16,2 nm. Estos resultados han sido consistentes con los obtenidos por la espectroscopia XPS. Además, esta última ha evidenciado la presencia de dos fases distintas de Ni en las muestras promovidas con La: una que presenta una fuerte interacción con la HAP, y otra que forma un íntimo contacto con la fase La_2O_3. Los estudios de TPR y DTP-CO_2 han elucidado el papel jugado por el lantano como promotor químico del sistema investigado, donde se han puesto de manifiesto dos hechos relevantes. En primer lugar, en los estudios de TPR, se ha observado un aumento sistemático del consumo de H_2 a medida que incrementa el contenido de lantano. También se ha asistido a un desplazamiento de los picos de reducción de las especies de Ni hacia las bajas temperaturas, en consistencia con la debilidad de su fuerza de interacción con el soporte. En segundo lugar, mediante los estudios DTP-CO_2, se ha concluido que, con referencia a la muestra monometálica (Ni/La-(0)), la adición del lantano incrementa drásticamente tanto la densidad de los centros básicos superficiales, como su fuerza.

Los ensayos preliminares de las muestras reducidas en la reacción de Sabatier han permitido observar una mejora sistemática de su actividad catalítica a medida que se incrementa el contenido de lantano (Tabla 1 y Figura 1). Este efecto promotor se aprecia, en mayor medida, sobre las muestras de mayor contenido de La (Ni/La-(4) y Ni/La-(8)), donde se alcanzan los valores de conversión próximos al equilibrio termodinámico a 400 ºC. De este modo, la actividad puede ordenarse según la secuencia siguiente: Ni/La-(8) > Ni/La-(4) > Ni/La-(1) > Ni/La-(0). Esta tendencia puede explicarse por las ventajas que proporciona el lantano como fase promotora de las propiedades químicas (basicidad y reducción), así como las resultantes de su interacción con los centros activos de Niº. Cabe mencionar que el comportamiento del catalizador Ni/La-(8) muestra una clara superioridad respecto a formulaciones catalíticas, recogidas de la bibliografía, usando soportes convencionales, como alúmina, ceria y zeolitas. Además, ese catalizador ha mostrado una extraordinaria estabilidad, a 350 ºC, durante 48 horas de operación.

Tabla 1. Datos de la superficie especifica y de actividad catalítica de las muestras Ni/La-(x)

Catalizador	S_{BET}, $m^2\ g^{-1}$	T_{50}, ºC	E_a, kJ mol^{-1} (225-300 ºC)
Ni/La-(0)	53	375	98,7
Ni/La-(1)	51	367	78,6
Ni/La-(4)	53	327	63,2
Ni/La-(8)	45	318	89,4

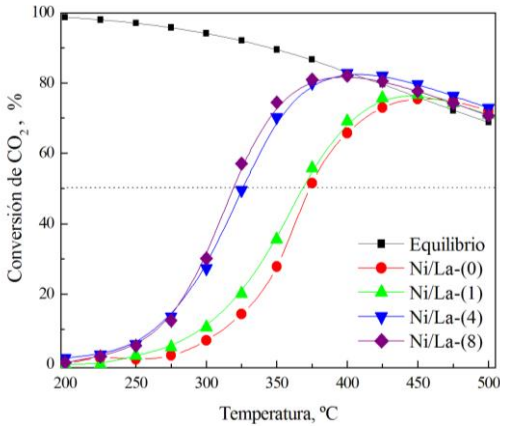


Figura 1. Actividad de los catalizadores Ni/La-(x) en la metanación de CO_2

Agradecimientos
Los autores agradecen al Ministerio de Economía y Competitividad (PID2019-105960B-C21) y al Gobierno Vasco (GIC IT-1297-19) por su apoyo económico.

P-174

MODELOS HETEROGÉNEOS PARA LA SIMULACIÓN DE REACTORES DE LECHO FIJO PARA LA HIDROGENACIÓN DE CO_2 A CH_4

Tema: T7. Catálisis y energía.

E. Gómez-Bravo, B. Pereda-Ayo*, A. Bermejo-López, J.A. González-Marcos, J.R. González-Velasco
Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco UPV/EHU, 48940-Leioa, España
Benat.pereda@ehu.eus

La hidrogenación de CO_2 ($CO_2+H_2 \leftrightarrows CH_4+H_2O$), utilizando H_2 obtenido de fuentes renovables, permite el almacenamiento de energía utilizando CH_4 como vector energético, que puede inyectarse en la red de distribución actual. La reacción de hidrogenación de CO_2 es altamente exotérmica (ΔH=-165 kJ/mol), dando lugar a limitaciones termodinámicas y, por lo tanto, bajas conversiones a la salida del reactor si no se realiza una correcta gestión del calor generado. Entre los diferentes tipos de reactores industriales, el reactor tubular con refrigeración externa ofrece una construcción sencilla junto con una buena capacidad de retirada de calor. El objetivo del presente trabajo consiste en desarrollar diferentes modelos con orden creciente de complejidad para simular el comportamiento de un reactor de lecho fijo de dimensiones industriales.

En los reactores catalíticos ocurre una compleja interacción de fenómenos físicos y químicos entre la fase gaseosa y la fase sólida (catalizador). Estas consideraciones dan lugar a modelos heterogéneos que evalúan las resistencias a la transferencia de materia y energía en la película externa del catalizador y también en el interior de la partícula. La velocidad de hidrogenación de CO_2 se ha evaluado con una ecuación cinética ampliamente validada en la literatura científica. En los balances de materia y energía deducidos, aparecen sistemas de Ecuaciones Diferenciales Ordinarias (EDOs) de primer y segundo orden para la fase gaseosa y la partícula de catalizador, respectivamente. Se han desarrollado programas específicos en *Matlab* para su resolución. En el caso de EDOs de primer orden se ha utilizado el algoritmo de resolución *ode15s*, adecuado para funciones con problemas de estabilidad. Las EDOs de segundo orden se han reducido a sistemas de EDOs de primer orden y se ha utilizado la subrutina *bvp4c* para su resolución, adecuada para funciones en las que las condiciones frontera no están referidas a un mismo punto.

En la Figura 1a se muestra la concentración y la temperatura en la fase gas (línea negra) y en la superficie de la partícula (línea roja) a lo largo del lecho catalítico. Al reactor (L=1,5 m y D=0,1 m), que contiene 5,1 kg de catalizador, se alimenta un caudal total de 1,25 m^3/min con una temperatura de 520 K. El refrigerante a 520 K se alimenta en contracorriente y se considera un coeficiente global de transmisión de calor (U) de 70 W/(m^2·K). Los coeficientes de transferencia de materia (k_g) y energía (h_f) entre la fase fluida y la superficie de la partícula son 0,3 m/s y 900 W/(m^2·K), respectivamente. La difusión efectiva (D_{ep}) y la conducción térmica (λ_{ep}) en la partícula son $5\cdot10^{-4}$ m^2/s y 1,5 W/(m·K), respectivamente.

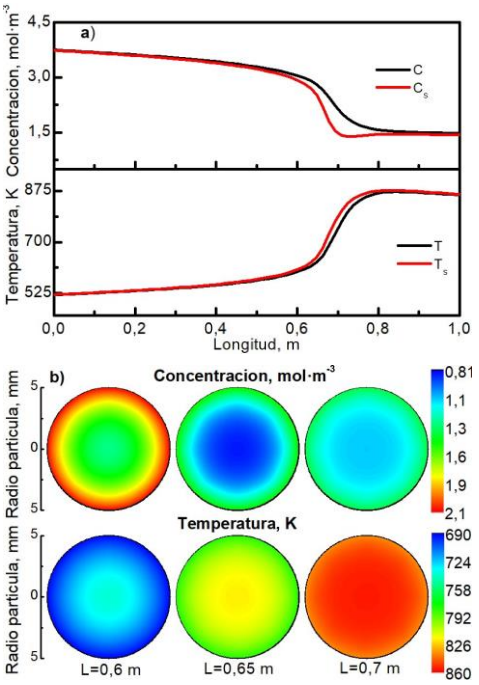


Figura 1. a) Evolución de la concentración de CO_2 y la temperatura en el lecho catalítico. b) Gradientes de concentración y temperatura en el el catalizador para tres posiciones del lecho.

En las primeras posiciones del reactor apenas tiene lugar la reacción debido a restricciones cinéticas. A medida que se avanza en el reactor, la temperatura aumenta progresivamente debido al calor generado por la reacción, y que el refrigerante no es capaz de retirar. Esto da lugar a un aumento de la velocidad de reacción, que a su vez produce más calor. Así, la extensión de la reacción sufre un aumento brusco a partir de 0,6 m dando lugar a un punto caliente en el reactor (875 K) que limita la reacción por restricciones termodinámicas (X<40%). A partir de este punto, la extensión de la reacción únicamente avanza a medida que el refrigerante retira calor y desplaza el equilibrio. Como se puede observar, los gradientes de concentración y temperatura entre la fase fluida y la superficie del catalizador son apreciables alrededor de las posiciones donde se encuentra el punto caliente del reactor (L=0,6-0,8) pudiendo llegar a valores de 0,67 mol·m^{-3} y 41 K, respectivamente. Estos

gradientes también son apreciables en el interior del catalizador, como puede observarse en la Figura 1b para partículas situadas en tres posiciones del reactor L=0,6, L=0,65 y L=0,7. Los gradientes de concentración y temperatura entre la superficie y el centro del catalizador tienen valores de 0,81, 0,66 y 0,32 mol·m^{-3} y 48, 40 y 19 K para posiciones del lecho de 0,6, 0,65 y 0,7 m, respectivamente. Por lo tanto, la transferencia de materia y energía limita la reacción alrededor del punto caliente. La concentración en la superficie del catalizador es menor que en la fase gas y disminuye hacia el interior de la partícula (reduciendo la velocidad de reacción). Por otro lado, la temperatura en la superficie del catalizador es mayor que en la fase gas y aumenta hacia el interior de la partícula (aumentando la restricción termodinámica). Los modelos desarrollados pueden utilizarse para diseñar reactores eficientes a escala industrial para realizar la hidrogenación de CO_2 a CH_4.

Agradecimientos. Al Ministerio de Ciencia e Innovación (PID2019-105960RB-C21) y al Gobierno Vasco (IT1297-19).

SECAT 2021
Nuevos Retos de la Catálisis en Química, Medio ambiente y Energía
VALENCIA
18-20 OCTUBRE 2021

P-176

EFECTO DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN EN EL REFORMADO CON VAPOR DE ETANOL SOBRE UN CATALIZADOR DERIVADO DE $NIAL_2O_4$

Tema: T7. Catálisis y energía.

S. Iglesias-Vázquez, J. Valecillos, B. Valle, A. Remiro, J. Bilbao, A.G. Gayubo
Universidad del País Vasco, Dept. de Ingeniería Química, P.O. Box 644, 48080 Bilbao, España
sergio.iglesias@ehu.eus

Introducción

El reformado con vapor de etanol es una alternativa prometedora para la producción sostenible de H_2, siendo los catalizadores de Co y Ni los más estudiados para este proceso. Las condiciones de operación afectan significativamente a la termodinámica y al comportamiento catalítico en términos de conversión, rendimiento de H_2 y estabilidad. Así, el aumento de la temperatura y la relación molar vapor/etanol (S/E) favorece la formación de H_2 y atenúa la de carbono. Este estudio aborda el efecto de las condiciones de operación en el reformado con vapor de etanol en un catalizador derivado de espinela de $NiAl_2O_4$ con un alto contenido y dispersión de Ni.

Metodología

El catalizador Ni/Al_2O_3 se obtuvo reduciendo la estructura $NiAl_2O_4$ (sintetizada por el método de co-precipitación) a 850 ºC durante 4 horas. Los experimentos se realizaron en un reactor de lecho fluidizado a un tiempo espacial de 0.1 $g_{catalizador}·h/g_{etanol}$ variando la temperatura de reacción (de 500 ºC a 650 ºC) y la relación S/E (3, 6 y 9). La cantidad de carbono depositado sobre el catalizador se determinó mediante oxidación a temperatura programada (TPO).

Resultados

En la Figura 1a y 1b se observa que la conversión de etanol es completa a todas las temperaturas y relaciones S/E evaluadas. Además, en la Figura 1a se aprecia que el incremento de la temperatura conlleva un aumento en los rendimientos de H_2 y CO y una disminución en los rendimientos de carbono y CH_4, mientras que el rendimiento de CO_2 alcanza un máximo a 600 ºC. Esto indica que, a altas temperaturas (> 600 ºC), la reacción water gas shift (WGS) está desfavorecida termodinámicamente y que las reacciones de reformado son favorecidas sobre la formación y descomposición del C_2H_4, lo que atenúa la deposición de carbono. Por otro lado, el incremento en la relación S/E (Figura 1b) provoca un aumento en los rendimientos de H_2 y CO_2 y que la relación molar H_2/CO_2 tienda a 3, lo que corresponde a la estequiometría de la reacción de reformado. Asimismo, se aprecia una notable disminución en el rendimiento de carbono, permaneciendo los rendimientos de CO y CH_4 constantes. Todo ello indica que un exceso de agua en el medio de reacción favorece las reacciones de reformado y WGS.

Conclusión

La temperatura y relaciones S/E altas favorecen la formación de H_2 a través del reformado con vapor de etanol, atenuando la deposición de carbono sobre el catalizador. Sin embargo, el incremento de la temperatura y la relación S/E suponen un aumento en el coste energético del proceso. Por tanto, las condiciones de operación deben seleccionarse en un punto óptimo que maximice la producción de H_2 y minimice los costes de energía.

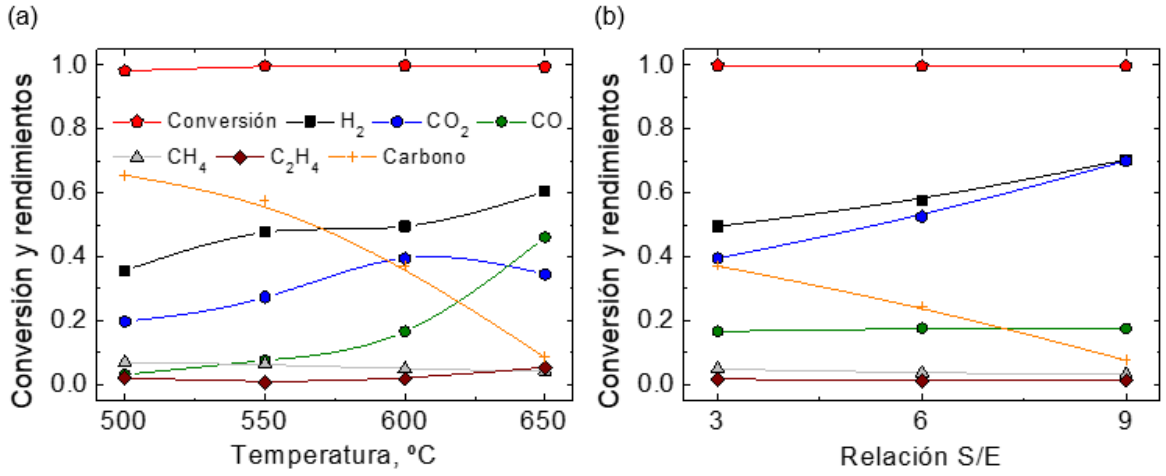


Figura 1-Efecto de la temperatura con una relación S/E = 3 (a) y efecto de la relación S/E a 600 ºC (b) sobre la conversión de etanol y rendimiento de productos a tiempo cero.

SECAT 2021 Nuevos Retos de la Catálisis en Química, Medio ambiente y Energía
VALENCIA
18-20 OCTUBRE 2021

P-177

OLIGOMERIZACIÓN DE ETILENO A HIDROCARBUROS LÍQUIDOS SOBRE UN CATALIZADOR DE ZEOLITA HZSM-5

Tema: T7. Catálisis y energía.

Z. Tabernilla*, J. López, A. Ateka, J. Bilbao, A.T. Aguayo, E. Epelde
Departamento de Ingeniería Química, Universidad del País Vasco (UPV/EHU). Apartado 644, 48080, Bilbao, España.
Tlf. +34 94 601 53 61. E-mail: zuria.tabernilla@ehu.eus

La oligomerización de etileno para la producción de hidrocarburos se presenta como una ruta atractiva dentro del modelo de transición energética, especialmente si el etileno se produce desde fuentes sostenibles y alternativas al petróleo. Así, los hidrocarburos producidos cumplirán con la legislación de emisiones (para combustibles) y serán más "limpios". En este trabajo se ha estudiado la oligomerización de etileno en condiciones de moderada presión sobre un catalizador de zeolita HZSM-5 (relación SiO_2/Al_2O_3=30), aglomerado en una matriz mesoporosa. Se ha prestado especial atención al efecto de la temperatura sobre la conversión, selectividad-rendimiento de olefinas C_5-C_{12+} y otras agrupaciones de productos, estabilidad y desactivación por coque del catalizador. Los ensayos cinéticos se han llevado a cabo en un reactor isotermo de lecho fijo en las siguientes condiciones: 10 bar; 275-350 ºC; tiempo espacial, 10.7 $g_{catalizador}$ h mol_C^{-1}; tiempo de reacción, 5 h. Los productos gaseosos se han analizado *in situ* en un micro-GC y los productos líquidos *ex situ* por GCxGC/MS. Los catalizadores desactivados se han caracterizado por desorción de N_2 (TPD-N_2) y oxidación con aire (TPO) a temperatura programada. El coque soluble extraído con diclorometano se ha analizado por GC/MS.

En la Figura 1a se muestra el efecto de la temperatura sobre la conversión de etileno y rendimiento de las olefinas C_{5-12+}. La conversión aumenta significativamente con la temperatura desde 8.5 % a 275 ºC hasta 100 % a 350 ºC. Se obtiene la máxima selectividad de olefinas a 300 ºC, con valores de 28.4 %, 9.5 % y 15.6 % de las fracciones $C_{5-7}^{=}$, $C_{8-11}^{=}$ y C_{12+}, respectivamente.Tal y como se muestra en la Figura 1b, un aumento de la temperatura da lugar a la formación de parafinas ligeras C_{3-4} y aromáticos BTX (en menor medida), ya que se favorecen las reacciones de transferencia de hidrógeno y aromatización. Por tanto, 300 ºC resulta una temperatura adecuada para la producción de olefinas C_{5-12+}, incorporables principalmente al pool de gasolina tras una etapa de hidrogenación.

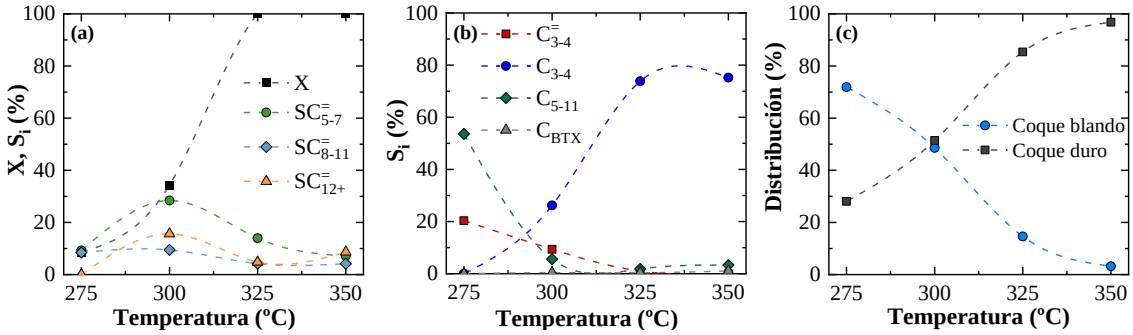


Figura 1- Efecto de la temperatura sobre: (a) la conversión y selectividad de olefinas C_{5-12+}; (b) rendimiento de parafinas C_{5-12} y aromáticos BTX; (c) la distribución del coque blando y duro, determinado por TPD-TPO. Condiciones: 10 bar, 10.7 $g_{catalizador}$ h mol_C^{-1}

En la Figura 1c se muestra el efecto de la temperatura sobre la distribución del coque blando, compuesto por oligómeros retenidos en la matriz del catalizador; y coque duro, compuesto por especies carbonosas más desarrolladas. El porcentaje de coque blando disminuye notablemente con la temperatura desde un ~72 % a 275 ºC hasta 3.5 % a 350 ºC; mientras que el porcentaje de coque duro aumenta desde ~28 % a 275 ºC hasta 96.8 % a 350 ºC. Estos resultados son coherentes con el comportamiento cinético observado, ya que a altas temperaturas se favorecen las reacciones secundarias, dando lugar a parafinas y aromáticos. Asimismo, atendiendo a la composición del coque soluble, a altas temperaturas predominan aromáticos de 2 y 3 anillos (principalmente dimetil naftaleno y etil antraceno), mientras que a baja temperatura se observa un coque menos desarrollado, debido a la gran cantidad de oligómeros retenidos (coque blando).

Agradecimientos
Este trabajo se ha realizado con el apoyo financiero del Ministerio de Economía y Competitividad del Gobierno de España (Proyecto PID2019/108448RB-100), los fondos FEDER y el Gobierno Vasco (Proyecto IT1218-19). Z. Tabernilla agradece la beca de doctorado del Departamento de Educación, Universidad e Investigación del Gobierno Vasco (PRE_2020_1_0195).

SECAT 2021 Nuevos Retos de la Catálisis en Química, Medio ambiente y Energía
VALENCIA
18-20 OCTUBRE 2021

P-178

EFECTO DE LA TEMPERATURA Y LA RELACIÓN MÁSICA SORBENTE/CATALIZADOR EN EL REFORMADO CON VAPOR DEL BIO-OIL CON CAPTURA IN SITU DE CO_2

Tema: T7. Catálisis y energía.

L. Landa[1], A. Remiro[1], J. Valecillos[1], B. Valle[1], A.G. Gayubo[1]
[1] *Departamento de Ingeniería Química, Universidad del País Vasco (UPV/EHU). Apartado 644, 48080, Bilbao, España. Tlf. +34 94 601 5361. leire.landa@ehu.eus*

El reformado con vapor (SR) del bio-oil, obtenido de la pirólisis rápida de la biomasa lignocelulósica, es una tecnología prometedora y económicamente viable para la producción de H_2. Sin embargo, la rápida desactivación por deposición de coque de los catalizadores basados en Ni y la limitación termodinámica de la reacción de reformado global (reformado+WGS) son dos de los retos a superar para su implantación industrial. El uso en el lecho catalítico de un sorbente de CO_2 mejora el rendimiento y la selectividad del H_2 al desplazar el equilibrio de las reacciones de reformado y WGS, además de proporcionar parte de la energía requerida por la reacción endotérmica de reformado a través de la reacción exotérmica de carbonatación. En este trabajo se estudia el SESR (*sorption enhanced steam reforming*) del bio-oil con dolomita como sorbente de bajo coste y con un catalizador derivado de la espinela $NiAl_2O_4$, que puede regenerarse totalmente en condiciones adecuadas. Se ha prestado atención a la selección de las condiciones de operación (temperatura y relación másica sorbente/catalizador) para maximizar el rendimiento de H_2. Para ello, se ha analizado durante el periodo de captura los rendimientos de los productos, así como la naturaleza y cantidad de coque depositado en el catalizador desactivado.

El bio-oil (suministrado por *BTG Bioliquids BV*, Países Bajos) se produjo por pirólisis rápida de serrín de pino. El catalizador (33 % en peso de Ni) se obtuvo a partir de un precursor $NiAl_2O_4$ preparado por el método de coprecipitación, que se calcinó a 850 ºC durante 4 horas y se tamizó entre 150-250 µm. La dolomita (proporcionada por Calcinor S.A., Cantabria), se secó 12 h a 110 ºC, se calcinó a 850 ºC durante 5 horas, y se tamizó entre 90- 125 µm. Los experimentos se llevaron a cabo en un sistema de reacción automatizado con dos etapas en serie: 1- tratamiento térmico a 500 ºC, para la volatilización de la alimentación y la deposición controlada de lignina pirolítica; 2- etapa SESR catalítica en un reactor de lecho fluidizado, en el rango de 550-700 ºC, relación molar vapor/carbono (S/C) de 3 y tiempo espacial (τ) de 0,15 $g_{catalizador}h/g_{bio\text{-}oil}$. La espinela de Ni se redujo in situ (4 h a 850 ºC) antes de cada reacción. La corriente de productos se analizó en línea con un Micro GC Varian CP-490.

Los resultados del rendimiento de H_2 en el periodo de captura completa de CO_2 (Figura 1a y 1b) muestran que el uso de dolomita aumenta la formación de H_2, alcanzando el rendimiento de H_2 máximo o estequiométrico (100%) a 600 ºC con una relación sorbente/catalizador de 10. Sin embargo, a alta temperatura y/o relación másica sorbente/catalizador, las reacciones de craqueo/descomposición e interconversión de oxigenados promovidas por la dolomita calcinada conducen a una ligera disminución del rendimiento de H_2. A baja temperatura (550 ºC) el rendimiento del H_2 es menor del 90 % dado que la conversión del bio-oil no es completa y el catalizador sufre una acusada desactivación coincidiendo con el periodo de saturación de la dolomita.

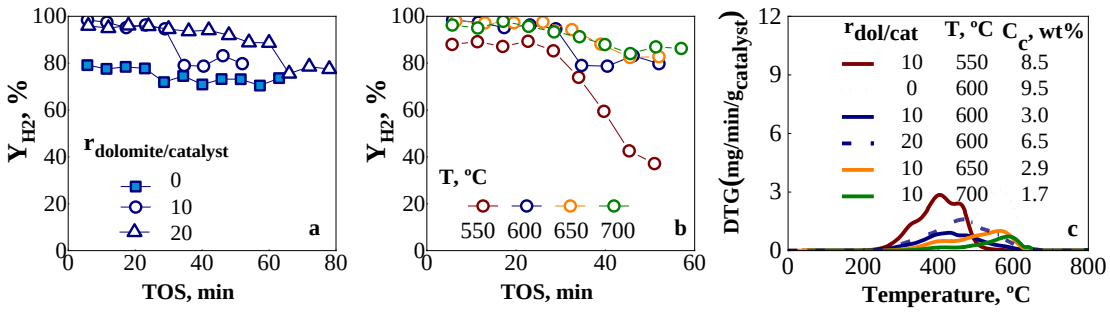


Figura 1- Rendimiento de H_2 en el periodo de captura de CO_2 para diferentes relaciones másicas sorbente/catalizador a 600 ºC (a) y para diferentes temperaturas de reformado con relación másica sorbente/catalizador de 10 (b), y perfiles TPO de los catalizadores tras reacción (c). Condiciones de reacción: S/C=3 y τ=0,15 $g_{catalizador}h/g_{bio\text{-}oil}$.

El perfil TPO del catalizador desactivado a 600 ºC en el SR de bio-oil sin sorbente difiere significativamente de las muestras de catalizador utilizadas en el SESR (Figura 1c), tanto por la mayor cantidad de coque como por su diferente naturaleza presentando mayoritariamente un tipo de coque con pico de combustión a alta temperatura (580 ºC). Esto sugiere diferencias en el mecanismo de formación de coque utilizando dolomita como sorbente, viéndose notablemente afectado por la temperatura de reacción y la relación dolomita/catalizador. En concreto, la presencia de dolomita provoca una menor deposición de coque por la menor concentración de precursores (CH_4 y CO) en el medio de reacción, si bien, conduce a un cambio en la estructura del coque, presentando un pico de combustión por debajo de 500 ºC, el cual en anteriores trabajos ha mostrado mayor efecto en la desactivación del catalizador.

P-179

3D-ASSISTED FABRICATION OF POLYMERIC MICROREACTORS FOR LIGNIG DEPOLYMERIZATION

Tema: T7. Catálisis y energía.

A. Ibañez de Garayo[1], M. Maisterra[1], F. Bimbela[1], A. Cornejo[1], I. Pellejero[1].
1 Institute for Advanced Materials and Mathematics (INAMAT[2]),Universidad Pública de Navarra (UPNA), Campus de Arrosadia, 31006 Pamplona, España.
e-mail: ***ismael.pellejero@unavarra.es***
twitter: ***@MofoxProject***
Instagram: ***@mofox_project***

Lignin is a polymeric component present in lignocellulosic materials such as wood. It is generated as waste during some chemical treatments to obtain cellulose in paper industries. A large part of the lining wastes is used as a biomass energy source in the own pulp mills. However, lignin has become an attractive by-product because it constitutes a potential source of high value-added precursors that can be extracted out via depolymerization. Mainly, it can be considered a source of aromatic building blocks of low molecular weight that have a great potential to serve as starting materials for the production of biobased products.

Selected lignin depolymerization process consists of two general stages: the separation of the polymer from the raw material (wood) by extraction with a solvent (ethanol) and the catalytic depolymerization in ethanol using a Mo/C catalyst. One of the main challenges in these processes is the recovery of the catalyst that has been mixed with the initial wood, so this project focuses on the design of a multi-microchannel reactor with the Mo_2C integrated on the walls. These elements have been fabricated in PDMS (poly dimethyl siloxane) and manufactured by 3D printing following "Scaffold Removal" method. This method consists on (see Figure 1): 1 CAD design and 2-3 fabrication of a sacrificial mold in ABS (Acrylonitrile Butadiene Styrene) by 3D printing, 4 the impregnation of this mold with the Mo_2C catalyst nanoparticles by dip-coating, 5 immersion of the mold in a fresh PDMS, 6 curing of the PDMS-ABS mold and finally 7 ABS removal with acetone.

After the process, a PDMS multichannel monolith with the catalyst fully integrated on the channels wall was achieved (see Figure 2). Two of these reactors (total loading of 9.2 mg of Mo_2C) were placed in a steel tube and tested for lining depolymerization at 190ºC with ethanol, achieving up to 26 % of lignin conversion, lowering down to 10% after five experiments.

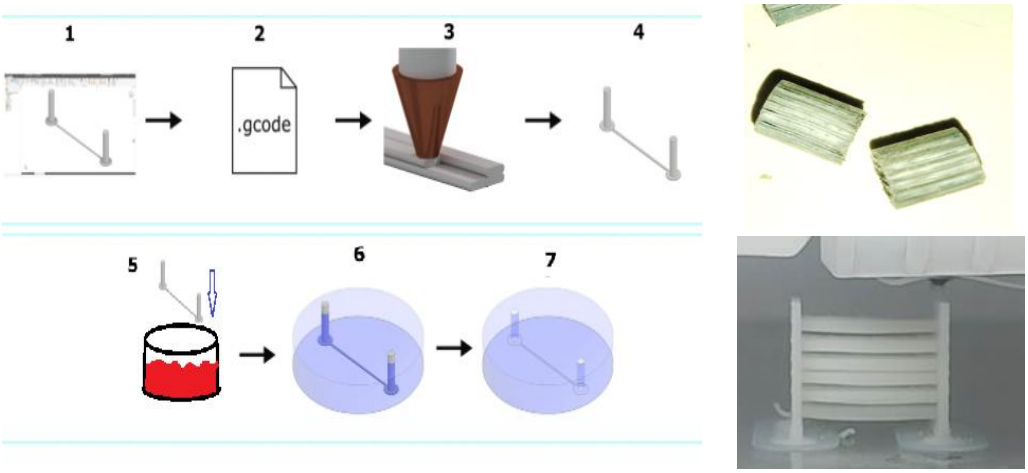


Figure 1- Scheme of the fabrication process by Scaffold Removal method

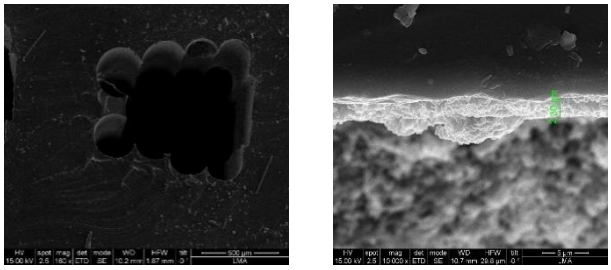


Figure 2- Images of the multichannel microreactors impregnated with the Mo_2C catalyst.

Acknowledgment
Financial support from the Spanish Agencia Estatal de Investigación (grant PID2019-106687RJ-I00/AEI/ 10.13039/501100011033) and the Gobierno de Navarra (PC177-178 ReduceNANO 2.0) is gratefully acknowledged. The INAMAT^2 and the Universidad Pública de Navarra are also thanked for the predoctoral grant awarded to Maitane Maisterra.

P-180

REFORMADO SECO DE METANO SOBRE MONOLITOS METÁLICOS

Tema: T7. Catálisis y energía.

A. Navarro-Puyuelo[1], A.T.S. Ribeiro[2], G. Astiz[3], I. Reyero[1], F. Bimbela[1], L.C. Almeida[2], O. Sanz[3], M. Montes[3], L.M. Gandía[1]

1 Institute for Advanced Materials and Mathematics (INAMAT[2]), Departamento de Ciencias, Universidad Pública de Navarra (UPNA), Arrosadia Campus, 31006, Pamplona, España.
2 Departamento de Ingeniería Química, Centro de Tecnología y Geociencia, Universidad Federal de Pernambuco, Recife, 50740-521, PE, Brasil.
3 Departamento de Química Aplicada, Facultad de Química, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Donostia-San Sebastián, España.
lgandia@unavarra.es

El reformado en seco de metano (DRM) es una de las reacciones que ha atraído más atención en los últimos años debido al creciente interés en la producción de gas de síntesis y al hecho de que el DRM permite obtener un producto neutro desde el punto de vista de las emisiones de gases de efecto invernadero cuando se aplica, por ejemplo, a recursos como el biogás, que está principalmente compuesto por CO_2 y CH_4. El principal reto del proceso consiste en los problemas de desactivación del catalizador asociados al depósito de coque. En este sentido, es conocido que el Ni, que puede considerarse la fase activa de referencia para el DRM, es más activo en la formación de coque comparado con los metales nobles. También es importante reducir los elevados costes de inversión de los grandes reformadores industriales, lo que requiere la intensificación del proceso, ya que la naturaleza altamente endotérmica de la reacción puede generar acusados gradientes térmicos por las limitaciones al transporte de calor características de los reactores convencionales de lecho fijo.

En este trabajo se estudia el uso de reactores estructurados para el DRM. La solución propuesta consiste en emplear monolitos de Fecralloy de canales paralelos altamente conductores recubiertos con una fina capa de catalizador. Con ello se pretende conseguir una mayor velocidad de transferencia de calor en las direcciones radial y axial del reactor explotando la elevada conductividad térmica del substrato sólido. Se ha estudiado la influencia de la densidad de celda de monolitos metálicos recubiertos con diferentes catalizadores (Rh-Al_2O_3 y Ni-CeO_2-Al_2O_3) en el DRM. Los resultados obtenidos al evaluar el comportamiento de los monolitos preparados en el DRM a 700 ºC y a 650 ºC (Figura 1) indican que la conversión aumenta al aumentar el diámetro hidráulico de los canales (de R1 a R4), tanto con el catalizador de Rh como con el de Ni. El paso de R1 a R4 implica una disminución en la densidad de canales (de 2100 a 450 cpsi) y un aumento de la fracción hueca (de 0,78 a 0,91).

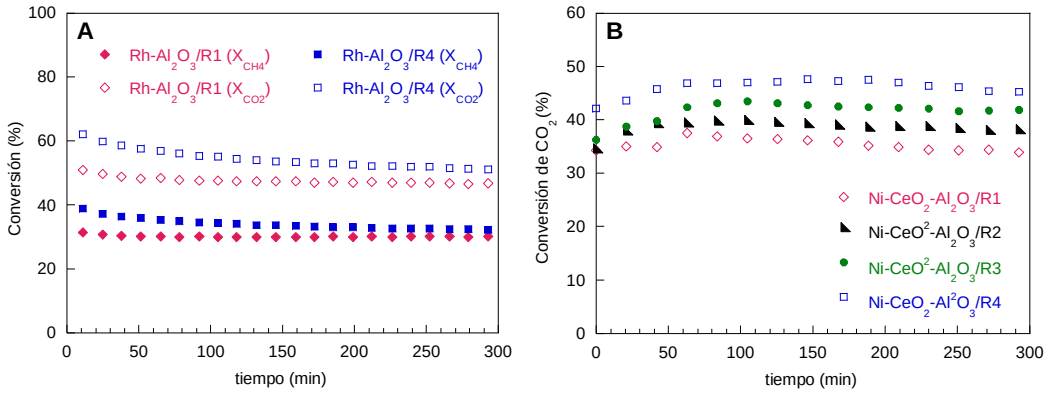


Figura 1. Efecto de la densidad de celda del monolito en el DRM: A) Catalizador Rh-Al_2O_3 a 700 ºC y B) Catalizador Ni-CeO_2-Al_2O_3 a 650 ºC.

Para tratar de explicar estos resultados, se midieron los perfiles de temperatura longitudinal y radial. Se observó que los perfiles de temperatura eran más marcados con la disminución de la densidad de celda, lo que se explica por la menor conductividad térmica efectiva. Siendo la temperatura a la salida la establecida como consigna y, por tanto, la misma para todos los monolitos, la temperatura promedio resultó ser mayor al pasar de R1 a R4, lo que concordaría con las mayores conversiones alcanzadas. Se están realizando simulaciones de fluidodinámica computacional para corroborar esta interpretación. Los resultados muestran el papel fundamental de la conductividad térmica en el comportamiento del reactor monolítico en reacciones con gran efecto térmico. Esta conductividad está principalmente controlada por la densidad de canales para un substrato dado.

Agradecimientos
Los autores agradecen la financiación de este trabajo por parte del Gobierno Vasco (IT1069-16), el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades y los fondos FEDER (proyectos RTI2018-096294-B-C31, RTI2018-096294-B-C32 y CTQ2015-73901-JIN).

SECAT 2021
Nuevos Retos de la Catálisis en Química, Medio ambiente y Energía
VALENCIA
18-20 OCTUBRE 2021

P-181

CU_N NANOCLUSTERS AS ALTERNATIVE CATALYSTS FOR THE SELECTIVE OXIDATION OF METHANE TO METHANOL WITH MOLECULAR O_2

Tema: T8. Química Computacional.

M. Gallego[1,*], M. Boronat[1]
1 Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València – Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Av. Naranjos, s/n, 46022 Valencia, Spain.
** Email: magalro1@itq.upv.es*

The use of greenhouse molecules like CH_4 as carbon source for the production of higher value-added compounds would represent a major step in the evolution towards a more sustainable chemical industry, but its efficient conversion poses an important challenge for catalysis. Inspired by the natural enzymes that convert directly CH_4 into CH_3OH avoiding its further oxidation to CO_2, Cu-exchanged zeolites containing specific Cu-oxo sites have been applied in a process involving three steps. Here we explore an alternative approach for the selective CH_4 oxidation with O_2 based on the use of small Cu clusters, Cu_5 and Cu_7, that exhibit enhanced stability against oxidation and promising catalytic properties. Two main routes have been identified by means of DFT calculations: I) an heterolytic pathway involving direct interaction of CH_4 and CH_3 intermediate with Cu atoms and a very energetically demanding CH_3OH formation step (Figure, blue lines), and II) an homolytic pathway in which CH_4 is activated by interaction with atomic O forming a radical CH_3 group that reacts easily with adsorbed OH (Figure, red lines). The activation energy barriers involved in the homolytic pathway are much lower, suggesting the process could work at mild reaction conditions if bi-coordinated O species are generated on the small Cu clusters.

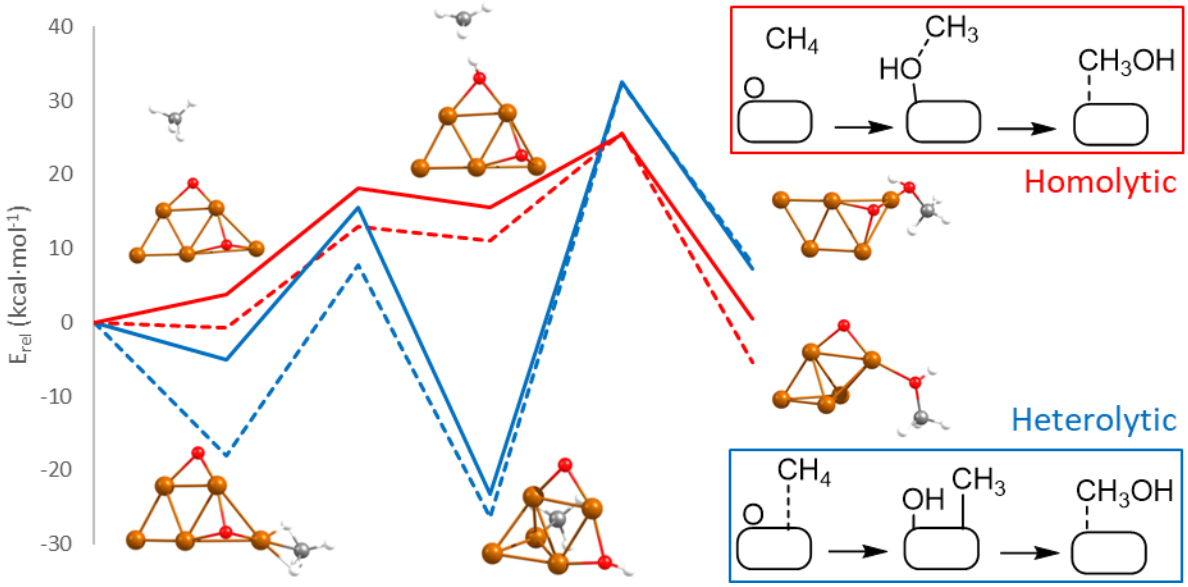


Figure - Energy profile and selected structures for the homolytic (red) and heterolytic (blue) pathways of methane oxidation to methanol on Cu_5 (dashed) and Cu_7 (full line) clusters.

Acknowledgements
This work has been supported by the Spanish Government through "Severo Ochoa" (SEV-2016-0683, MINECO) and MAT2017-82288-C2-1-P (AEI/FEDER, UE) projects. Red Española de Supercomputación (RES) and Servei d'Informàtica de la Universitat de València are acknowledged for computational resources and technical support. M. Gallego thanks to the CSIC and the ITQ for this opportunity (PRE2018-083547)

P-182

ESTUDIO DE LA RECUPERACIÓN DE NEODIMIO POR ADSORCIÓN EMPLEANDO DISTINTOS ADSORBENTES

Tema: T9. Adsorción y separación.

J.I. Monago-Garcia[1], A. Rodríguez[1], J.M. Gómez[1], E. Díez[1], J. Muñoz[1], C. Redondo[1] y N. Conte[1]

1 Departamento de Ingeniería Química y Materiales, Universidad Complutense de Madrid, Avda. Complutense s/n, 28040, Madrid, España.
jmonago@ucm.es

Las tierras raras (REEs) tienen una gran utilidad e importancia en las aplicaciones industriales debido a sus propiedades metalúrgicas, ópticas y electrónicas, además de estar reconocidas como materias primas críticas por la Comisión Europea. El 98 % de las tierras raras que importa la Unión Europea proviene de China, y el progresivo aumento del uso industrial, debido a los beneficios económicos y medioambientales de los REEs ha dado lugar a un incremento de la demanda y del precio. La realización de un mayor número de investigaciones sobre el reprocesamiento de los residuos ayudará a conseguir materias primas secundarias para evitar que dichos metales se pierdan. Se ha seleccionado como adsorbible modelo el neodimio que, junto con el cerio, lantano e itrio, suponen más del 85% de la producción mundial de REEs. El neodimio es la materia prima principal para la obtención de imanes permanentes. Los imanes de neodimio muestran una elevada resistencia y coercitividad, siendo el más utilizado en la industria (vehículos eléctricos, tecnologías digitales, generadores eólicos, etc) y cuya demanda podría multiplicarse por diez de aquí a 2050. Entre los diversos métodos empleados, la adsorción es uno de los más adecuados, aunque depende en gran medida de las propiedades físicas y químicas del adsorbente y de su dosis.

El objetivo de este trabajo es estudiar la recuperación de neodimio de disoluciones acuosas, utilizando diferentes tipos de soportes: zeolitas (NaYBFK y 13XBFK de Chemiewerk Bad Köstritz GmbH), silíces (gel de sílice: SG60 y SG150) y carbones (carbón activado mesosporoso MCSG150). La adsorción de metales depende en gran medida de las variables de operación, siendo las más influyentes las relacionadas con las propiedades del sólido (punto isoeléctrico, superficie específica, tamaño de partícula, distribución de tamaño de poro, etc.), la naturaleza del adsorbato (concentración del metal, radio iónico e hidratado, electronegatividad, etc.) y las características de la fase líquida (pH, temperatura, fuerza iónica, etc.). Se utilizó nitrato de neodimio ($Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), como fuente del metal, con el fin de obtener y optimizar los parámetros cinéticos. Se empleó ácido nítrico para ajustar el pH, para poder verificar la dependencia de esta variable con la adsorción. Tras la posterior separación, el análisis cuantitativo de las muestras se realizó mediante una espectrometría de masas (ICP-OES, Perkin Elmer).

En la Figura 1 se presenta el estudio de la influencia del tipo de adsorbente en la recuperación de neodimio. Como se puede observar, el soporte que mostró una mejor eliminación de Nd fue el carbón activado mesoporoso MCSG150. Este material presentó una cinética muy rápida (no mostrada) alcanzando el equilibrio a los 15 min, consiguiendo recuperar en torno al 47%, apreciándose cambios poco significativos a tiempos mayores (24h), 51%. La adsorción de Nd en gel de sílice SG60, adsorbente comercial, permitió conseguir una eliminación cercana al 15%. En la Figura 2, se muestra el efecto de la dosis de este material en la adsorción de Nd., observándose que al aumentar la dosis de gel de sílice, mejora la recuperación de neodimio, hecho interesante, dado que el soporte empleado es comercial, y podría combinarse con otros materiales con el fin de optimizar la recuperación del metal.

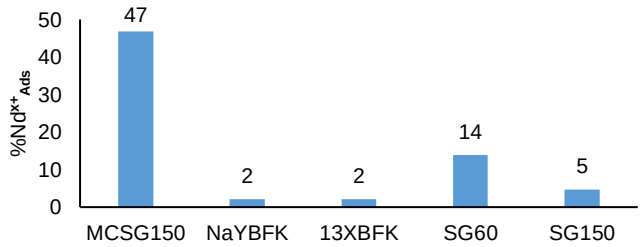


Figura 1- Influencia del adsorbente en la eliminación de Nd. Condiciones: dosis: 5g/L, pH: 3,5, t: 15 min., 25ºC y 500 rpm).

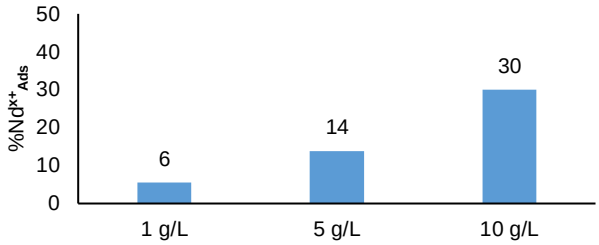


Figura 2- Influencia de la dosis en la eliminación de Nd. Condiciones: SG60, pH: 3,5, t: 15 min., 25ºC y 500 rpm).

Agradecimientos
Al proyecto Santander-UCM (PR108/20-07) y a la CAM por el contrato PEJ-2020-AI/IND-18116

P-183

SELECCIÓN DE ADSORBENTES NATURALES PARA LA ELIMINACIÓN SELECTIVA DE COBALTO Y LITIO EN DISOLUCIONES ACUOSAS

Tema: T9. Adsorción y separación.

N. Conte[1], J.M. Gómez[1], E. Díez[1], A. Rodríguez[1], P. Sáez[1], C. Redondo[1], J.I. Monago[1]
1 Grupo CyPS, Departamento de Ingeniería Química y de Materiales, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, España.
nconte@ucm.es

La transición a una energía verde menos contaminante obliga al creciente uso de metales críticos como el cobalto (Co) y el litio (Li), empleados en la fabricación de baterías de ion de litio para vehículos eléctricos y tecnología móvil. Sin embargo, su elevado volumen de producción genera un volumen proporcional de residuos, los cuales acaban en vertederos, formando lixiviados de Co y Li, contaminando corrientes acuosas. Para el tratamiento de estas corrientes acuosas, la adsorción es una técnica ideal por su selectividad, capacidad para tratar disoluciones con bajas concentraciones de adsorbible, flexibilidad y simplicidad de diseño y operación. Por ello, es importante estudiar el tratamiento de aguas contaminadas con estos dos metales, empleando la adsorción con materiales adsorbentes de bajo coste.

En este trabajo se estudiaron un total de seis adsorbentes naturales de carácter mineral: carbonato cálcico, dolomita, barita, talco, sulfato cálcico y diatomita, suministrados todos ellos por la empresa MIVICO. La primera etapa del estudio se centró en la caracterización química y textural de los materiales, destacando los estudios de superficie BET. Estos estudios determinaron superficies específicas bajas (del orden de 2-20 m^2/g); sin embargo, esto no es un inconveniente ya que la accesibilidad y reducido coste de los materiales permiten su empleo en grandes cantidades. Por otro lado, los estudios de potencial zeta y pH permitieron determinar la carga superficial de los minerales y su carácter básico en medio acuoso.

La realización de estudios cinéticos y de equilibrio en discontinuo demostró que el pH y la dosis son dos factores que afectan al proceso de adsorción, especialmente en el caso del cobalto, que precipita como $Co(OH)_2$ a valores próximos a 8,2. En la figura 1 se aprecia cómo la dolomita es el mineral con mayor afinidad hacia el cobalto, adsorbiendo hasta el 63% del adsorbible de una disolución inicial de concentración 20 ppm, y empleando una dosis de adsorbente 2 g/L, seguido por el talco con una adsorción del 55% de cobalto, empleando dosis de 3 g/L. La barita y la diatomita mostraron una escasa afinidad hacia el cobalto, mientras que el carbonato y el sulfato cálcico se disolvían a pH superiores a 5 y 7, respectivamente.

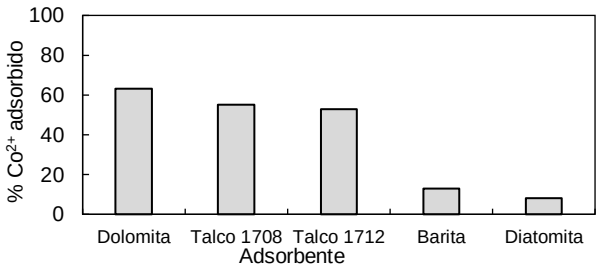


Figura 1- Comparativa adsorbentes para la eliminación de cobalto. Condiciones: $[Co^{2+}]$ = 20 mg/L, dosis dolomita = 2 g/L, dosis talco = 3 g/L, dosis barita = 10 g/L, dosis diatomita = 10 g/L, T = 25 ºC, vel. agitación = 1100 rpm.

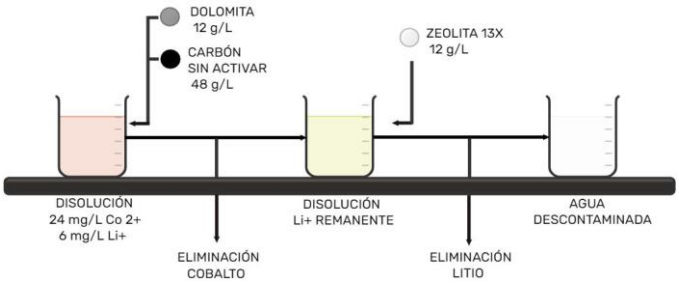


Figura 2- Esquema del ensayo de selectividad. Condiciones del ensayo representadas en la figura. T = 25 ºC, vel. agitación 1100 rpm

La parte final del estudio consistió en un ensayo de selectividad (Figura 2) donde se empleó una disolución acuosa con cobalto y litio, simulando las concentraciones de un lixiviado del proceso de recuperación de baterías usadas. Para poder trabajar a dosis más elevadas fue necesario controlar el pH de la adsorción. Para ello se preparó un tampón sólido (*solid buffer*) mezclando un carbón sin activar, sintetizado en el grupo de investigación (que no adsorbió ni litio ni cobalto) y dolomita, que fue capaz de eliminar el cobalto, pero no el litio. Este tampón sólido permitió controlar y mantener el pH alrededor de 7, evitando así la precipitación del cobalto, y permitiendo emplear una dosis de dolomita de 12 g/L. Trabajando con mayores dosis de dolomita se logró una recuperación total de cobalto (98%) y solo un 10% de litio. Por último, ya que el objetivo final del estudio era el tratamiento completo del agua contaminada con los dos metales, el litio se eliminó mediante el uso de zeolita 13X como adsorbente. Se logró alcanzar una elevada eliminación del litio remanente en la disolución, obteniéndose un agua prácticamente limpia de metales.

Agradecimientos
Al proyecto Santander-UCM (PR108/20-07), a la CAM por el contrato PEJ-2020-AI/IND-17675 y a la empresa Minerales MIVICO.

P-184

INFLUENCIA DE LA PROPORCIÓN CARBÓN ACTIVADO/ZEOLITA EN UN PROCESO PSA DE PURIFICACIÓN DE H_2 PARA PILAS DE COMBUSTIBLE

Tema: T9. Adsorción y separación.

R. Calero-Berrocal[1], V. I. Águeda Maté[1], J.M. Sánchez Encinal[2], D. Úbeda Romero[2], J. A. Delgado Dobladez[1]

1 Grupo de Catálisis y Procesos de Separación (CyPS), Departamento de Ingeniería Química y de Materiales, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España.

2 Tecnical/ Product Development Section, Técnicas Reunidas S.A., Madrid, España

rubencal@ucm.es

En el contexto actual de la movilidad se hace imprescindible el desarrollo de tecnologías limpias que permitan progresivamente la descarbonización del transporte. El hidrógeno se plantea como un vector energético ideal en este escenario, siendo necesaria una elevada pureza de éste para su utilización en vehículos propulsados mediante pilas de combustible.

La producción de hidrógeno de elevada pureza se suele llevar a cabo mediante procesos de adsorción por oscilación de presión (PSA), cuya corriente de alimento es la de salida de un reformador de metano con vapor (SMR) tras haber sido tratada en un reactor WGS (*Water Gas Shift*). Esta corriente contiene 70 - 80% H_2, 15 - 25% CO_2, 3 - 6% CH_4, 1 - 3% CO y trazas de N_2, además de encontrarse saturada de agua. Las unidades de PSA cuentan con varios lechos en los que se disponen distintas capas de adsorbentes, siendo habitualmente tres: gel de sílice, carbón activado y zeolita 5A.

En este trabajo se ha estudiado la influencia de la proporción entre la capa de carbón activado y la de zeolita, manteniendo constante la de gel de sílice, en un proceso PSA alimentado por una corriente gaseosa resultante de emplear gas natural en el proceso SMR-WGS. El estudio se ha realizado mediante el programa PSASIM®, en el que se ha simulado un PSA de 3 lechos cuyo ciclo ha sido optimizado para alcanzar recuperaciones mayores al 85% cumpliendo con las especificaciones de pureza de hidrógeno para pilas de combustible. La secuencia del ciclo se esquematiza en la Figura 1.

Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 1. Se observa que la mayor productividad se obtiene para una proporción 1:1 de carbón y zeolita, siendo el limitante en este caso la fracción molar de CO, que no debe superar los 0.2 ppm.

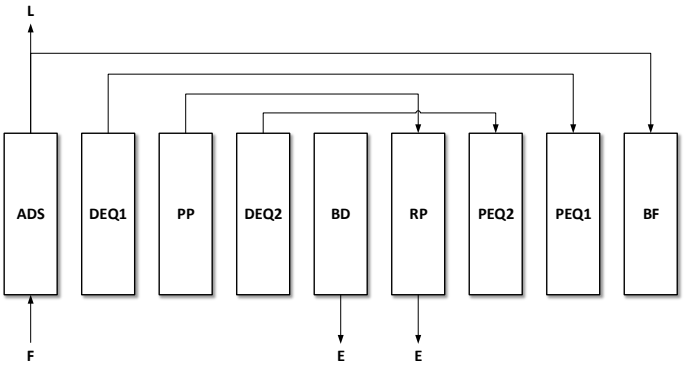


Figura 1. Ciclo PSA simulado.

Tabla 1. Composición del producto, recuperación y productividad de H_2 para cada proporción de carbón y zeolita.

Carbón (%)	Zeolita (%)	y_{H2}	y_{CO}	y_{CO2}	y_{CH4}	y_{H2O}	y_{N2}	Recup. H_2 (%)	Productividad H_2 (mol_{H2} m^{-3}_{lecho} s^{-1})
30	50	0.99990547	7.08E-08	6.59E-14	9.36E-05	8.36E-07	1.26E-10	86.75	2.031
40	40	0.99998383	1.95E-07	1.27E-14	1.51E-05	8.39E-07	1.64E-09	86.78	2.115
50	30	0.99999904	1.57E-07	1.92E-16	1.94E-09	7.93E-07	5.81E-09	86.66	2.105
60	20	0.99999900	1.87E-07	1.97E-14	7.53E-11	7.86E-07	2.95E-08	86.34	2.065
70	10	0.99999140	1.95E-07	3.25E-12	1.75E-10	7.63E-07	7.64E-06	86.35	2.075
80	0	0.99971686	1.53E-07	7.85E-10	1.67E-10	7.55E-07	2.82E-04	86.04	2.044

Agradecimientos: Se agradece la financiación del Centro para el Desarrollo Tecnológico Industrial (CDTI) a través del proyecto MIG-20201034 (SHINEFLEET) y del Ministerio de Economía y Competitividad de España a través del proyecto CTM2017-84033-R.

P-185

IMPROVED CO_2 SEPARATION PERFORMANCE OF POLY ETHER BLOCK AMIDE (PEBA)/MOF THIN FILM NANOCOMPOSITE (TFN) MEMBRANES

Tema: T9. Adsorción y separación.

L. Martínez-Izquierdo[1,2]*, M. Malankowska[1,2], C. Téllez[1,2] and J. Coronas[1,2]
1Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (INMA), Universidad de Zaragoza-CSIC, 50018 Zaragoza. Spain
2Chemical and Environmental Engineering Department, Universidad de Zaragoza, 50018 Zaragoza. Spain
limartinez@unizar.es

To achieve the Paris Agreement target of below 1.5 ºC in the global average temperature raising, harmful greenhouse gases emissions must be reduced considerably in the coming decades. In order to accomplish this target, energy efficient and low-carbon technologies as well as CO2 capture and storage approaches must be developed. Recently, membrane based processes have emerged as attractive candidates for energy-efficient gas separations. The performance of a membrane can be expressed in terms of (i) permeance, the normalized flux for the pressure gradient (ii) permeability, the permeance multiplied by the membrane thickness and (iii) selectivity, the ratio of permeances. To achieve an efficient separation, which exceeds the Robeson trade-off relationship between permeability and selectivity, an ideal membrane for gas separation should be as thin as possible, to maximize the flux through it (high CO2 permeance), highly selective and mechanically robust [1]. To accomplish this target, composite membranes must be prepared with a very thin selective layer. Furthermore, the incorporation of porous nanofillers in ultra-thin dense layers have demonstrated to provide superior gas separation performances if compared to that of the bare polymer [2]. In this work, thin film nanocomposite (TFN) membranes, comprising different porous zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) embedded in a dense polyether-block-amide (PEBA) thin layer have been fabricated. Moreover, the influence of particle loading and functionalization have also been studied. Por favor, copie esta plantilla en su ordenador e inserte el texto manteniendo el formato y estilos indicados. Use tamaño de letra 9 puntos y alineación justificada. La longitud del texto debe ser de una página como máximo donde se resumirán los resultados más relevantes del trabajo. NO incluya referencias. La presentación de tablas, figuras y gráficos es opcional, en caso de incluirlas siga las directrices indicadas. El resumen podrá estar escrito en castellano o inglés.

Acknowledgments
Financial support from the Research Project PID2019-104009RB-I00/AEI/10.13039/ 501100011033 is gratefully acknowledged.

References
[1] J. Benito,, J. Sánchez-Laínez,, B. Zornoza,, S. Martín,, M. Carta,, R. Malpass-Evans,, C. Téllez,, N.B. Mckeown,,]oaquín Coronas,, I. Gascón, ChemSusChem 10 (2017) 4014–7. 10.1002/cssc.201701139.
[2] J. Dechnik,, J. Gascon,, C.J. Doonan,, C. Janiak,, C.J. Sumby, Angew. Chemie Int. Ed. 56(32) (2017) 9292–310. 10.1002/anie.201701109.Financial support from the Research Project PID2019-104009RB-I00/AEI/10.13039/ 501100011033 is gratefully acknowledged.

P-186

DETECCIÓN DE LA PRESENCIA DE PRODUCTOS ACELERANTES DE LA COMBUSTIÓN EN ESCENARIOS DE INCENDIOS MEDIANTE EL USO DE ZEOLITAS MODIFICADAS

Tema: T9. Adsorción y separación.

K. Martí[1, 2], J. Martínez-Triguero[1], V. Pons[2], O. Herrera[2]
1 Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los naranjos s/n, 46022 València.
2 Oficina Técnica de Ingeniería Forense, C/Xile 13, 46021 València.
e-mail: kamartor@doctor.upv.es

En la actualidad, la facilidad para conseguir en el mercado productos que aceleran la combustión del fuego y la difusión mediática de las ciencias forenses causan un aumento de los incendios intencionados para obtener un beneficio económico. Además de constituir un delito punible, estos hechos generan un alto impacto ambiental y un riesgo cada vez más importante en la situación de aumento de las temperaturas máximas debido al cambio climático.
La identificación de los productos acelerantes utilizados es complicada porque suelen ser productos ligeros, de bajo punto de ebullición como alcoholes o naftas que dejan pocos restos analizables posteriormente. Por otra parte, la presencia de compuestos generados por el propio incendio genera interferencias que complican y enmascaran la detección de los acelerantes mediante las tecnologías actuales. Por estos motivos es necesario el desarrollo de nuevos materiales capaces de capturar los pequeños restos de acelerantes evitando la contaminación con interferentes, facilitando encontrar la fuente original del incendio.

En este trabajo se han estudiado nuevos nanomateriales para la adsorción de acelerantes de detección problemática y la aplicación de tecnologías de análisis avanzadas, entre los cuales se han probado zeolitas con propiedades texturales modificadas en superficie, hidrofobicidad y morfología. Los resultados se pueden observar en la figura 1, confirmando así que las zeolitas modificadas favorecen la adsorción de productos acelerantes de bajo peso molecular facilitando, por tanto, su detección respecto al carbón activo. Las zeolitas con mayor área externa y mayor hidrofobicidad son más adecuadas. Estas zeolitas hidrófobas presentan ventaja frente al carbón en presencia de agua en el medio, hecho muy habitual en las muestras de incendios reales.

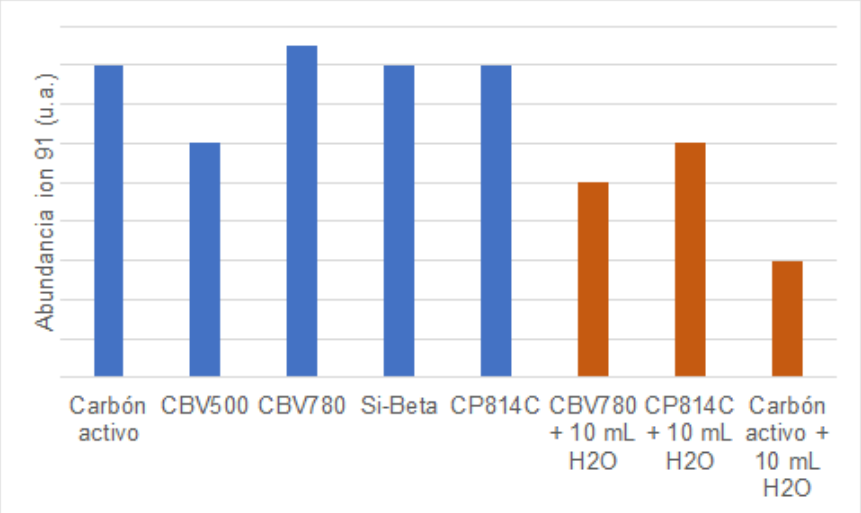


Figura 1.
Abundancias del ion 91 (aromáticos) en extractos de muestras de incendios simulados en ausencia (azul) y presencia (rojo) de agua en la muestra.

Agradecimientos
El presente trabajo ha sido desarrollado con la ayuda de la empresa Oficina Técnica de Ingeniería Forense y el Instituto de Tecnología Química UPV-CSIC

P-187

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THE METAL-ORGANIC FRAMEWORK CIM-80

Tema: T9. Adsorción y separación.

L. Figueroa[1], J. Narciso[1], Enrique V. Ramos-Fernandez[1]
1 Department of Inorganic Chemistry and University Institute of Materials of Alicante (IUMA), University of Alicante, Spain. Leidy.figueroa11@ua.es

Metal-organic frameworks (MOF) are a series of new materials that have undergone a great development in recent years, since they are constituted from a combination of organic and inorganic units, which confers a series of properties unknown to date. These novel materials have revolutionized the world of adsorption and catalysis since their hybrid nature gives them great versatility, which makes it possible to obtain materials with unique properties.

Porosity is the most interesting property of MOFs. It has been found MOFs with up to 90% of empty space that can be used for gas storage or separation and achieving crystals with densities as low as 0.22 g/cm³. Currently, MOFs are the compounds that have reached the highest values in terms of specific surface area, MOF-210 is an example of this, which according to the BET (Brunauer-Emmett-Teller) model has a specific surface area value of 6240 m²/g. MOFs have being widely studied for their application in the gas storage for energy purposes, such as H_2 or CH_4 storage.

The present work is related to the synthesis of the MOF called CIM-80, which is constituted by Al^{3+} cation and mesaconate ligand (see Figure 1). This MOF presents a kagome structure with large hexagonal channels, which is formed by the interconnection of chains of AlO_6 polyhedra sharing corners (in which OH groups act as μ ligands) through mesaconate molecules in four directions, therefore, small trigonal channels and large hexagonal channels are formed. This MOF has a specific surface area B.E.T. of approximately 800 m^2/g. CIM-80 is a MOF that has potential applications in the extraction and separation of hydrophobic organic compounds such as toluene or o-cresol. However, its synthesis is expensive and very dirty. In this work we have studied the synthetic conditions necessary to achieve high synthesis yields (85%) and materials with high crystallinity and accessible porosity. For achieving these result we have used urea as a mild deprotonation reagent and modulator. Urea is used instead NaOH that is traditionally used for the synthesis of this MOF. Table 1 shows the textural properties of the optimized material. This material presents good adsorption properties, so in this work we studied its behavior in the adsorption / desorption of water and aromatic compounds (o-cresol and toluene).

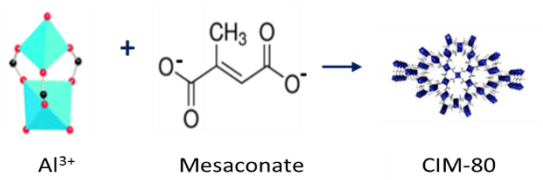


Figure 1 **- MOF CIM-80 constituents**

Table 1 *- Properties obtained for MOF from N_2 adsorption isotherms.*

MOF	Sup. específica BET (m^2/g)	V_0 (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)	V_{total} (cm^3/g)
CIM-80	798	0,41	0,05	0,46

Acknowledgments
L.F thanks the Ministry of Science, Innovation and Universities of Spain. Generalitat Valenciana (GRISOLIA/2020/114) for financial support.
This work has been funded by project MAT2017-86992-R, Spanish Ministry of Science, Innovation and Universities .

P-188

COPPER-BASED BIFUNCTIONAL CATALYST-ADSORBENT FOR CO_2 HYDROGENATION TO METHANOL

Tema: T9. Adsorción y separación.

G. Pascual-Muñoz[1], R. Calero-Berrocal[1], A. Cañada-Barcala[1], M. Larriba[1], V. I. Águeda Maté[1], J. A. Delgado Dobladez[1].
1 Grupo de Catálisis y Procesos de Separación (CyPS), Departamento de Ingeniería Química y de Materiales, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España.
gonzapas@ucm.es

Climate Change and Global Warming caused by greenhouse gas (GHG) are among the most concerning problems today. The world`s energy demand and GHG emissions will increase significantly in the coming years due to population growth, lifestyle, and economic expansion. Therefore, there is a need for environmental awareness and for society (researchers, politicians, industries, teachers) to act accordingly.

Fossil fuels will be necessary, in conjunction with other energy sources, to supply the high energetic demand. In this scenario, Carbon Capture and Storage (CCS) and, mainly, Carbon Capture, Utilization, and Storage (CCUS) technologies take an essential role.

Captured CO_2 has numerous utilizations, being methanol synthesis one of the most feasible. Methanol is widely used in the chemical industry as raw material for organic compounds, like formaldehyde or petrochemical products. Also, it can be used as an energetic source.

Bifunctional catalyst-adsorbent has been synthesized by ion-exchanged of 3A zeolite with copper nitrate solution. Conversion yield of CO_2 and selectivity to methanol has been determined in a fixed bed reactor at 1-50 bar and 200-300 ºC. The results obtained have been compared with a commercial CuO-ZnO-ZrO_2/Al_2O_3 catalyst. Adsorption performance of reactants and products (including air as gas tracer) has been studied through pulse experiments in a gas chromatograph and determining the adsorption equilibrium and diffusional parameters. Experimental pulses, shown below in Figure 1, indicates that water is more adsorbed than methanol, and CO_2 is not adsorbed.

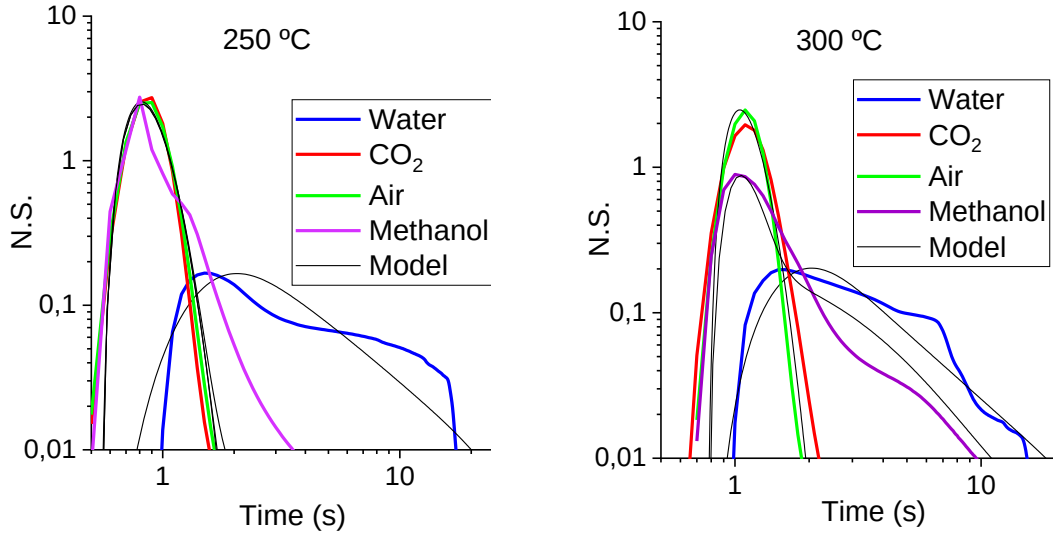


Figure 1: Pulse experiments of water, methanol, CO_2 and air on bifunctional catalyst at reaction temperature.

Acknowledgements: Financial support from the Ministry of Economy and Competitiveness of Spain through project CTM2017-84033-R is gratefully acknowledged. Gonzalo Pascual-Muñoz thanks Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades for awarding him an FPI grant (PRE2018-084805) Andrés Cañada-Barcala thanks Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades for awarding him an FPU grant (FPU19/01451)

P-189

APROVECHAMIENTO DE RESIDUOS ORGÁNICOS EN LA SÍNTESIS DE CARBONES ACTIVOS PARA LA ADSORCIÓN DE COBALTO

Tema: T9. Adsorción y separación.

A. Rodríguez[1], **N. Conte**[1], **E. Díez**[1], **J. M. Gómez**, **J.I. Monago**[1] **y C. Redondo**[1]
1 Grupo de CyPs, Departamento de Ingeniería Química y de Materiales, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, España.
arodri@ucm.es

La **transición energética** se presenta como uno de los conceptos más importantes del presente siglo. El uso de fuentes de energía no renovables, generalmente basadas en la quema de combustibles fósiles y que conllevan la emisión de gases de efecto invernadero, ha de ser gradualmente sustituido por otro tipo de energías más limpias y renovables. El mundo del transporte es uno de los protagonistas de este cambio y dentro del mismo, el cobalto aparece como protagonista al ser un **metal crítico** y esencial para el almacenamiento energético, en las baterías de los vehículos eléctricos destinados a ser uno de los vectores del cambio. Estas baterías, una vez finaliza su ciclo de uso, van a parar a vertederos, pudiendo lixiviar y contaminar corrientes acuosas. Por ello, en el presente estudio se remarca la **adsorción** como una tecnología selectiva y de bajos costes operacionales para tratar corrientes acuosas contaminadas con cobalto.

Junto a la transición energética, dos conceptos clave del presente y del futuro son la **economía circular** y el **aprovechamiento de residuos**. En el ciclo de vida de un producto, se debe hacer hincapié en la **valorización** de todos residuos y subproductos del proceso. Por ello, enlazando con el proceso de adsorción, se pueden aprovechar fuentes de carbono alternativas como punto de partida para la síntesis de **carbones activos**, uno de los materiales adsorbentes más empleados por su universalidad, elevada superficie específica y eficacia de adsorción. En concreto, en este trabajo se ha estudiado la síntesis de carbón a partir de residuos de la producción de cerveza (**bagazo de malta de cebada**) y biomasa (**hemicelulosa hidrolizada**), para comparar el potencial de adsorción de estos carbones con el de un carbón sintetizado a partir de una fuente de carbono comercial (**sacarosa**) y un carbón activo comercial **F-400**.

La síntesis del carbón activo a partir de sacarosa y de la hemicelulosa hidrolizada, obtenida de la madera de chopo, se llevó a cabo mediante una primera etapa de impregnación de una matriz de sílice con la fuente de carbono, seguida de una polimerización y pre-carbonización durante 6 h a 100ºC y otras 6 h a 150ºC. Posteriormente, el material se carbonizó en una corriente de N_2 (100 mL/min) a 600ºC durante 1 hora, se lavó con HF al 25% w/w durante 24 horas para eliminar la plantilla de sílice y con agua y etanol para eliminar impurezas. Por último, se trató con una corriente de O_2 al 5% (100 mL/min) a 450ºC durante 2 horas para lograr la activación del carbón. Este método de síntesis es conocido como método de réplica, empleando como plantilla la matriz de sílice para obtener una estructura mesoporosa. Con respecto al carbón activo sintetizado a partir de malta de cebada, se aprovechó directamente el bagazo, subproducto obtenido de la cocción, prensado y filtrado de la malta, como fuente de carbono. Obtenido el bagazo, se precarbonizó, carbonizó y activó siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente.

La capacidad de adsorción de cobalto fue superior en el carbón sintetizado a partir de hemicelulosa. Este material presentó mesoporosidad y una elevada superficie específica. La capacidad de eliminación de cobalto fue superior al 80%, mayor que la del carbón de referencia, desde sacarosa comercial, que no superó el 60%. Sin embargo, en los carbones microporosos (F-400 y bagazo de malta) no hubo una diferencia significativa, obteniéndose una capacidad de eliminación alrededor del 70%. Por lo tanto, la valorización de estos residuos, como fuente de carbono, es adecuada para obtener adsorbentes sólidos eficaces para la eliminación de metales de aguas residuales. De esta forma se consigue reducir la producción de residuos, alargando el ciclo de vida de los productos favoreciendo la economía circular.

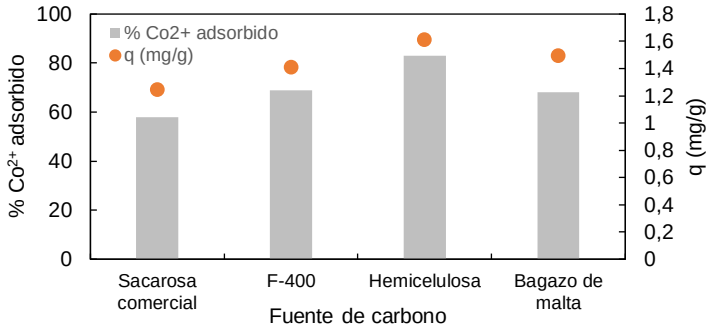


Figura 1- Comparativa fuentes de carbono para la eliminación de cobalto. Condiciones: [Co^{2+}] = 20 mg/L, dosis carbón = 10 g/L, V=3,7 mL, t=24h, T = 25ºC, vel. agitación: 1000 rpm.

Agradecimientos
A los proyectos P2018/EMT-4348 (SUSTEC-CM) y Santander-UCM (PR108/20-07), a la fábrica de cerveza artesanal Cherry Below Brewery - 90 varas y a la CAM por el contrato PEJ-2020-AI/IND-17675.

P-190

MODIFICACIÓN DEL ZIF-67 PARA INCREMENTAR SU AFINIDAD AL CO_2

Tema: T9. Adsorción y separación.

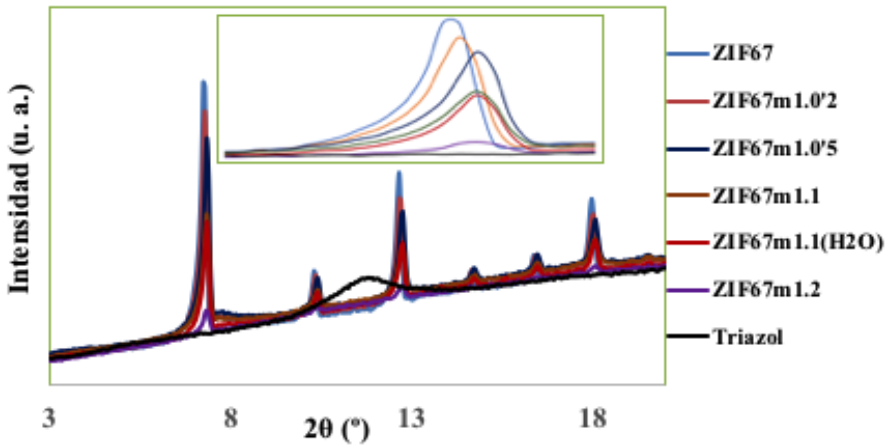
D. Villalgordo, E. V. Ramos-Fernández, J. Narciso
Department of Inorganic Chemistry and University Institute of Materials of Alicante (IUMA), University of Alicante, Spain.
dvh5@gcloud.ua.es

Los MOF se han convertido en materiales de gran interés debido a la enorme variabilidad que presentan. Gracias a cómo son construidos, en los MOF se puede variar el tipo de núcleo metálico pudiendo ser este un átomo de prácticamente cualquier metal de la tabla periódica, además de la disponibilidad de la totalidad de la química orgánica en la obtención de moléculas que actúen como ligandos.

Debido a su versatilidad y a la posibilidad de definir las propiedades físicas y químicas de los MOF, estos resultan prometedores de cara a multitud de aplicaciones tales como la separación y/o el almacenamiento de gases, la catálisis heterogénea, en sensores o incluso a modo de distribuidores de fármacos.

En este caso se ha llevado a cabo la modificación del 'Zeolitic Imidazolate Framework-67' (ZIF-67) mediante la sustitución del ligando 2-Metilimidazol por el 1,2,4-1H-Triazol, con el objetivo de aumentar la proporción de nitrógeno en la estructura, y con ello su afinidad por el CO_2. Se estudiará posteriormente su comportamiento catalítico en la revalorización de CO_2mediante la cicloadición con epóxidos para formar carbonatos cíclicos.

Figura 1. Difractogramas de los distintos materiales sintetizados mediante modificación post-sintética del ZIF-67 por intercambio de ligando.



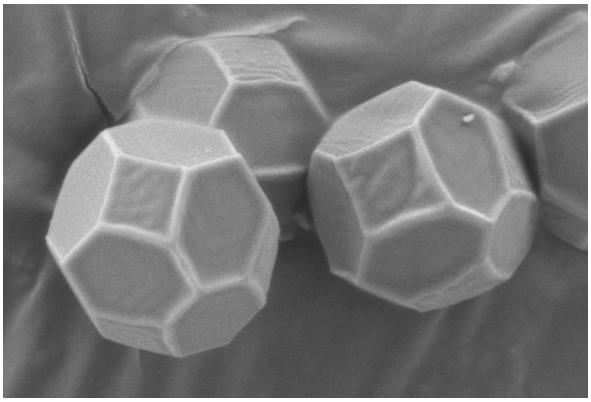


Figura 2. Micrografia del ZIF-67 sintetizado

Muestra	Intercambio (%)
ZIF67m1.0'2	6,6
ZIF67m1.0'5	11,2
ZIF67m1.1	27,9
ZIF67m1.2	66,9

Tabla 1. Cantidad de triazol intercambiado en los distintos experimentos obtenidos mediante H-RMN

P-191

ADSORCIÓN DE PARABENOS EN HIDROTALCITAS INTERCALADAS CON CARBOXIMETILCELULOSA

Tema: T9. Adsorción y separación.

D. Esquivel, D. Cosano, C. Jiménez-Sanchidrián, F.J. Romero-Salguero, J.R. Ruíz
Departamento de Química Orgánica, Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica IUNAN, Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, E-14071 Córdoba, España
q12esmem@uco.es

Hasta hace pocos años, el principal interés en el impacto ambiental que causaban los productos químicos estaba focalizado en los metales pesados, los plaguicidas y los contaminantes orgánicos persistentes. No obstante, en los últimos años se ha demostrado que otros productos químicos, que se han denominado genéricamente como contaminantes emergentes, también poseen un elevado riesgo medioambiental. Se clasifican habitualmente en doce categorías diferentes, siendo una de ellas las de los disruptures endocrinos, dentro de los cuales encontramos los parabenos. Los parabenos son ésteres del ácido p-hidroxibenzoico que se utilizan como aditivos y/o conservantes microbianos en formulaciones cosméticas y farmacéuticas, así como en alimentos. Por tanto, la eliminación de estos compuestos de las aguas residuales es fundamental para poder preservar la vida en los medios acuosos y así preservar el medio ambiente. Una de las soluciones propuestas para llevar a cabo esta eliminación es su adsorción sobre sólidos adsorbentes.

En este trabajo de investigación se han sintetizado una serie de hidrotalcitas conteniendo como anión interlaminar el polímero carboximetilcelulosa para su posterior empleo como adsorbentes de contaminantes emergentes, como son los parabenos.

La síntesis de los materiales se ha realizado por un método de coprecipitación combinado con ultrasonidos. Los análisis estructurales realizados por difracción de rayos X y espectroscopia Raman confirman la formación de los materiales organo-híbridos. Cuando estos materiales son usados en procesos de adsorción de parabenos, estas hidrotalcitas intercaladas con carboximetilcelulosa muestran una excelente capacidad adsortiva, siguiendo un modelo cinético de pseudo-segundo orden. A su vez, se ha comprobado que los datos de adsorción se ajustan a un modelo de isoterma de Freundlich. La Figura 1 muestra un esquema del proceso de adsorción del metilparabeno en una hidrotalcita sintetizada.

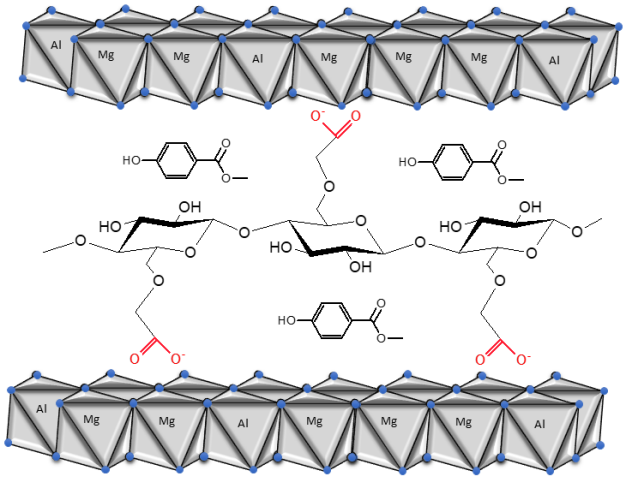


Figura 1- Esquema del proceso de adsorción del metilparabeno en una hidrotalcita con carboximetilcelulosa en su interlámina.

Agradecimientos
Los autores agradecen el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades de España (Proyecto RTI2018-101611-B-100), Junta de Andalucía (Proyecto 1263884) y al Servicio Central de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Córdoba por la ayuda recibida para la realización de este trabajo.

P-192

THIN FILM COMPOSITE (TFC) WITH A ZIF LAYER ON CARBONACEOUS SUPPORT FOR NANOFILTRATION

Tema: T9. Adsorción y separación.

V. Berned-Samatán[1, 2], C. Rubio[1, 2], A. Galán[1, 2], E. Muñoz[3], A. M. Benito[3], W. K. Maser[3], C. Téllez[1, 2], J. Coronas[1, 2] *1 [1]Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (INMA), CSIC-Universidad de Zaragoza, Zaragoza 50018, Spain.*
[2]Chemical and Environmental Engineering Department, Universidad de Zaragoza, Zaragoza 50018, Spain.
[3]CSIC-Instituto de Carboquímica (ICB), Zaragoza, Zaragoza 50018, Spain
.
victorberned@unizar.es

Nowadays, in the chemical and pharmaceutical industries, the nanofiltration membrane system is gaining importance in both aqueous and organic solvents due its flexibility, energy efficiency and low cost technology. Usually these membranes are constituted by a porous polymeric support and a selective polyamide layer, which can be improved by the introduction of a filler. Among other materials, MOFs (metal-organic frameworks) have been used as fillers as they have outstanding features (high specific surface area, adsorption properties, molecular sieving, flexibility, organic-inorganic nature and possibility of functionalization). Typically, the filler has been included during the interfacial polymerization of the polyamide layer but other different methodologies to position the MOF in the membrane have been developed like interfacial synthesis or Langmuir-Schaefer. In this work, we report a nanofiltration membrane with good performance in both organic and aqueous feeds based in a carbonaceous support in which a MOF (ZIF-8 and ZIF-93) has been growth via a layer by layer method, in top of which a polyamide layer is synthesized by an interfacial polymerization method.

Financial support from the Research Projects PID2019-104009RB-I00/AEI/10.13039/501100011033 and the Aragón Government (T43-20R) are gratefully acknowledged.

P-193

LOW-TEMPERATURE METHANE TRANSFORMATION WITH NANOCOMPOSITE CATALYSTS BASED ON MIXED IRON OXIDE AND NOBLE METALS

Tema: T4. Transformación de hidrocarburos: petroleoquímica, biomasa y gas natural.

Elena Montejano Nares[1], Blanca Martínez Navarro[1], Ruth Sanchis[2], Benjamín Solsona[2], Esther Asedegbega[1], José María Gavira-Vallejo[1], Francisco Ivars-Barceló[1,*].

1 Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED), Av. Esparta s/n, Las Rozas, 28232 Madrid (Spain).

2 Dpto. Ingeniería Química, Universitat de València, C/ Dr. Moliner 50, Burjassot, 46100 Valencia (Spain)

* *franciscoivars*@ccia.uned.es

Nanostructured composite materials based on noble mono- (Pd) or bi-metallic (Ag/Pd) particles supported on mixed iron oxides (II/III) with bulk magnetite structure (Fe_3O_4) have been developed in order to assess their potential for heterogeneous catalysis applications in methane partial oxidation. Advancing in processes for methane direct transformation into value added chemicals is consensually accepted as the key for ensuring sustainable development in the forthcoming future. On the one hand, nanosized Fe_3O_4 particles with spherical morphology were synthesized by an aqueous-based reflux method employing different Fe(II)/Fe(III) molar ratios (2 or 4) and reflux temperatures (80, 95 or 110°C). The solids obtained from a Fe(II)/Fe(III) nominal molar ratio of 4 showed higher specific surface areas which were also found to increase on lowering the reflux temperature. The starting 80 $m^2\ g^{-1}$ was enhanced up to 140 $m^2\ g^{-1}$ for the resulting optimized Fe_3O_4-based solid consisting of nanoparticles with a 15 nm average diameter. On the other hand, Pd or Pd-Ag were incorporated post-synthesis, by impregnation on the highest surface Fe_3O_4 nanostructured substrate, using 1-3 wt.% metal load range and maintaining a constant Pd/Ag ratio of 4 in the bimetallic sample. The nanocomposite materials prepared were investigated by different physicochemical techniques, such as X-ray diffraction, thermogravimetry with air or H_2, as well as several compositions and structural aspects using field emission scanning and scanning transmission electron microscopy techniques coupled to energy-dispersive X-ray spectroscopy. Finally, the catalytic results from a preliminary reactivity study confirmed the potential of magnetite-supported (Ag)Pd catalysts for CH_4 partial oxidation into formaldehyde, with low reaction rates but methane conversion starting from 200°C; far below the temperatures reported in the bibliography up to now; and very high selectivity to formaldehyde, above 95%, for Fe_3O_4 samples with 3wt. % metal, either Pd or Pd-Ag.

Agradecimientos

Comunidad de Madrid, Proyecto 2017-T1/IND-6025 del Programa “Atracción y Retención de Talento Investigador” del V PRICIT.

P-194

A NOVEL MECHANICALLY STABLE AND SUSTAINABLE PHOTOCATALYST FOR LARGE-SCALE WATER TREATMENT

Tema: T10. Biocatálisis, Electrocatálisis y Fotocatálisis

D. R. Ramos[1], S. Aguilar[1,2], J. A. Santaballa[1], M. Canle[1]
1 Universidade da Coruña, REACT! Group, Department of Chemistry, CICA & Faculty of Sciences, E-15071 A Coruña, Spain.
2 Universidad Técnica Particular de Loja, GIMA Group, Chemistry Department, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, 11 01 608 Loja, Ecuador.
moises.canle@udc.es

Sunlight-driven heterogeneous photocatalysis is a very promising green technique for water and wastewater treatment. Its broad application has been mostly hampered by the lack of appropriate photocatalysts that combine low cost, efficiency, mechanical stability, and easiness of recovery and reuse.

We present in this communication a recently developed photocatalyst (patent pending: application No. P202031314, 2020.12.29, Spain, and application No. SENADI-2021-16937, 2021.03.10, Ecuador) where the semiconductor is not just immobilized at the surface of the support material, but homogeneously mixed to form a bulky composite easy to filter out.

The effectivity of this photocatalyst has already been tested under sunlight (Figure 1) and artificial radiation against several organic pollutants (phenol, methyl orange, terbumeton, hexylpyridinium bromide, and difenoconazole) and microorganisms (*E. coli, E. faecalis, K. pneumoniae,* and *S. aureus*). It works adequately under diverse weather conditions and with different aqueous matrices (distilled and river water, sewage, and even seawater with some limitations), while it does not show any loss of activity upon recycling (Figure 2).

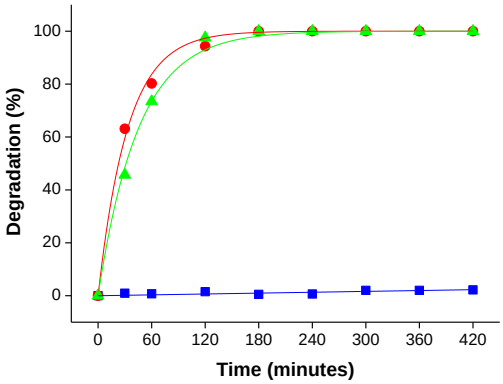


Figure 1. Phenol degradation by solar photolysis (■) and photocatalysis with 1.0 g·L^{-1} of TiO_2-P25 (●) and 80 g·L^{-1} of our photocatalyst (▲).

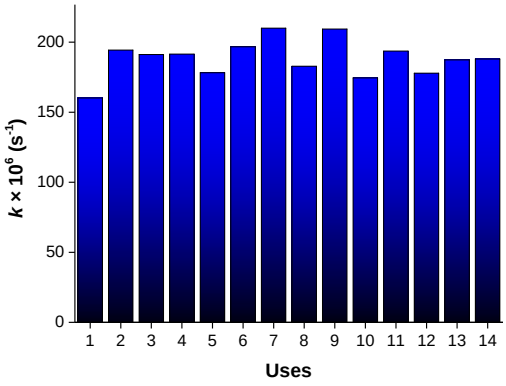


Figure 2. Reusability of the photocatalyst (20 g·L^{-1}) for the solar degradation of phenol.

This photocatalyst seems quite adequate to replace the SODIS method (Solar Water Disinfection, a sunlight-driven photolysis method for disinfection of drinking water, currently employed by millions of people in developing countries) by the faster and more reliable ASDIS method (Advanced Solar Disinfection, which takes advantage of the photocatalytic process to accelerate water disinfection). Furthermore, the adequacy of this photocatalytic system as a tertiary treatment for sewage has been also successfully assessed.

Acknowledgements: This research was partially supported by the Group React! and funded by the Ministerio de Economía y Competitividad (Spain, Project CTQ2015-71238-R MINECO/FEDER), and by the regional government of the Xunta de Galicia (Spain, Project GPC ED431B.